

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 SF-763	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP01/05130	国際出願日 (日.月.年) 15.06.01	優先日 (日.月.年) 27.06.00
出願人(氏名又は名称) シチズン時計株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 23 C 14/06, 28/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 23 C 14/06, 28/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926—1996年
 日本国公開実用新案公報 1971—2001年
 日本国登録実用新案公報 1994—2001年
 日本国実用新案登録公報 1996—2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2—243757 A (住友金属鉱山株式会社) 27. 9 月. 1990 (27. 09. 90) (ファミリーなし)	1—34

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 08. 01

国際調査報告の発送日

11.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀



4 E

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3424

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年1月3日 (03.01.2002)

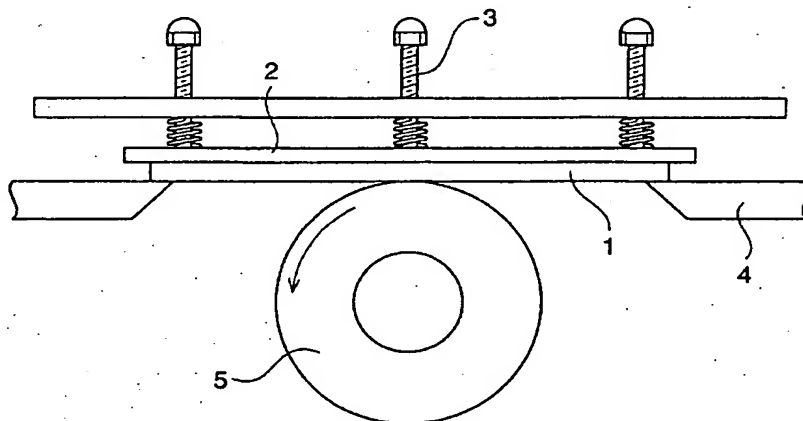
PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/00958 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 14/06, 28/02 Koichi) [JP/JP]. 高木昭徳 (TAKAGI, Akiyoshi) [JP/JP]. 宮 行男 (MIYA, Yukio) [JP/JP]. 田勢文雄 (TASE, Fumio) [JP/JP]. 濱野一己 (HAMANO, Kazumi) [JP/JP]; 〒188-8511 東京都西東京市田無町六丁目1番12号 シチズン時計株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/05130
- (22) 国際出願日: 2001年6月15日 (15.06.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, MX, US.
- (30) 優先権データ: 特願2000-192077 2000年6月27日 (27.06.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (CH, DE, FR, GB, IT, NL).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シチズン時計株式会社 (CITIZEN WATCH CO., LTD.) [JP/JP]; 〒188-8511 東京都西東京市田無町六丁目1番12号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 直井孝一 (NAOI,

(54) Title: DECORATIVE ARTICLE HAVING WHITE FILM AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 白色被膜を有する装飾品およびその製造方法



(57) Abstract: A decorative article having a white film, comprising a white-tone stainless steel film formed on at least part of a surface of a metallic or non-metallic base material (in the case of a non-metallic base material, a backing plated film is additionally provided on the base material) by a dry plating method. A production method for a decorative article having a white film, characterized by comprising a base material shaping process by machining of metal or non-metal, a process of cleaning/degreasing the surface of the base material, a process of bombard-cleaning the base material in a dry plating device (in the case of non-metal, a process of forming a backing plated film on the surface of the base material by a wet or dry plating method after cleaning/degreasing the base material, and a bombard cleaning of the formed film), and a process of forming a white-tone stainless steel film on the surface of the base material (film) by a dry plating method, whereby providing a low-cost decorative article having a white-tone stainless steel film excellent in extended-time corrosion resistance as the outermost-layer film, and a production method therefor.

[続葉有]

WO 02/00958 A1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/05130

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C23C 14/06, 28/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C23C 14/06, 28/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-243757 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 27 September, 1990 (27.09.90) (Family: none)	1-34

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 August, 2001 (29.08.01)

Date of mailing of the international search report
11 September, 2001 (11.09.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



明 細 書

白色被膜を有する装飾品およびその製造方法

技 術 分 野

本発明は、白色被膜を有する装飾品およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、特に耐食性の悪い金属またはその合金からなる装飾品表面に、安価で長期耐食性に優れる白色色調のステンレス鋼被膜を有する低価格品の装飾品、およびその製造方法に関する。

背 景 技 術

従来、装飾品である時計、ネックレス、ペンダント、ブローチ等は、加工性、材料価格等により銅合金が多く使用されている。

しかしながら、この銅合金を素材として調製された装飾品は、耐食性が悪いため基材表面に湿式メッキ法によりメッキ被膜が施されているのが現状である。このメッキ被膜は、通常、下地メッキ被膜として湿式メッキ法により形成されるニッケルメッキ被膜と、その被膜表面に湿式メッキ法により形成される最外層メッキ被膜とからなっている、この最外層メッキ被膜は、最外層を金色にする場合、ニッケルメッキ被膜表面に金メッキ被膜が湿式メッキ法により形成され、また最外層を白色にする場合、ニッケルメッキ被膜表面にパラジウムメッキ被膜、パラジウム合金メッキ被膜またはロジウムメッキ被膜などが湿式メッキ法により形成されている。また、これらのメッキ被膜の厚みは、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲で形成されるのが一般的

である。

しかしながら、上記のような装飾品においては、耐食性を得るため高価な貴金属を含むメッキ被膜を最外層メッキ被膜として形成しているため、装飾品の価格が高くなるという、コスト面での問題がある。したがって、低価格品の装飾品では、最外層メッキ被膜が薄くなり、長期間における耐食性が問題となる。しかも、低価格品の装飾品の製造に際し、安定した薄い最外層メッキ被膜を得るため、貴金属メッキ浴の維持管理が作業上の大きな問題となっている。さらには、安定した色調の最外層メッキ被膜を得るためには、作業者の熟練度も問題となっている。また、ステンレス鋼特有の白色色調の最外層メッキ膜を有する安価な装飾品は得られていない。

したがって、金属（合金を含む）特に耐食性の悪い金属からなる装飾品表面に、安価で長期耐食性に優れる白色色調のステンレス鋼被膜を有する低価格品の装飾品、およびその製造方法の出現が望まれている。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、金属（合金を含む）特に耐食性の悪い金属からなる装飾品表面に、安価で長期耐食性に優れる白色色調のステンレス鋼被膜を有する低価格品の装飾品、およびその製造方法を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明に係る第1の白色被膜を有する装飾品は、
金属からなる装飾品用基材と、
該基材表面の少なくとも一部に乾式メッキ法により形成された白色色調のステンレス鋼被膜と
から構成されてなることを特徴としている。

前記装飾品用基材は、通常、タングステンカーバイトまたはタンタルカーバイトからなる。

また、本発明に係る第2の白色被膜を有する装飾品は、
非鉄金属からなる装飾品用基材と、
該基材の表面に形成された下地メッキ被膜と、
該下地メッキ被膜表面の少なくとも一部に乾式メッキ法により形成された白色色調のステンレス鋼被膜と
から構成されてなることを特徴としている。

前記装飾品用基材は、通常、銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛、亜鉛合金、マグネシウムおよびマグネシウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の非鉄金属からなる。

本発明に係る第1および第2の白色被膜を有する装飾品において、前記ステンレス鋼被膜表面に、厚さ0.04~0.3 μ mの白色色調の貴金属被膜が乾式メッキ法により形成されていてもよい。

前記下地メッキ被膜は、湿式メッキ法により形成された少なくとも1層のメッキ被膜と、乾式メッキ法により形成された少なくとも1層のメッキ被膜との多層構造にすることができる。

前記下地メッキ被膜は、湿式メッキ法により形成された、金、銅、ニッケル、クロム、錫、パラジウム、ニッケルーリン合金、ニッケ

ルーリン合金以外のニッケル合金、銅－錫－パラジウム合金、銅－錫－パラジウム合金以外の銅合金、銅－錫－パラジウム合金以外の錫合金、および銅－錫－パラジウム合金以外のパラジウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属からなる被膜であることが望ましい。前記下地メッキ被膜としてのニッケルルーリン合金メッキ被膜は、時効硬化処理が施された硬質被膜であることが好ましい。

また、ニッケルアレルギー防止の面からは、ニッケルレスの下地メッキ被膜が好ましい。このような下地メッキ被膜としては、湿式メッキ法により形成された、金、銅、クロム、錫、パラジウム、銅－錫－パラジウム合金、銅－錫－パラジウム合金以外の銅合金、銅－錫－パラジウム合金以外の錫合金、および銅－錫－パラジウム合金以外のパラジウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の、ニッケルを含まない金属からなる被膜が望ましい。

前記下地メッキ被膜としては、乾式メッキ法により形成された、炭化チタン、炭化ジルコニウムまたは炭化タンタルからなる被膜が好ましい。

前記下地メッキ被膜全体の厚さは、通常、 $0.2 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内にある。

本発明に係る第1および第2の白色被膜を有する装飾品において、前記白色色調のステンレス鋼被膜は、オーステナイト系ステンレス鋼、中でも、炭素 $0.01 \sim 0.12$ 容量%、シリコン $0.1 \sim 1.0$ 容量%、マンガン $1.0 \sim 2.5$ 容量%、ニッケル $8 \sim 22$ 容量%、クロム $15 \sim 26$ 容量%の組成を有するオーステナイト系ステ

ンレス鋼からなっていることが好ましい。

また、ニッケルアレルギー防止の面からは、ニッケルレスの白色色調のステンレス鋼被膜が好ましい。このような白色色調のステンレス鋼被膜としては、ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼、中でも、炭素 0.01~0.12 容量%、シリコン 0.1~1.0 容量%、マンガン 1.0~2.5 容量%、クロム 14~20 容量%、モリブデン 0.4~2.5 容量%の組成を有するニッケルを含まないフェライト系ステンレス鋼からなる被膜が望ましい。

前記白色色調のステンレス鋼被膜は、乾式メッキ法であるスパッタリング法、アーク法またはイオンプレーティング法により形成されている。

本発明に係る第 1 もしくは第 2 の白色被膜を有する装飾品において、前記基材表面もしくは下地メッキ被膜表面に、乾式メッキ法により形成された白色色調のステンレス鋼被膜の他に、該ステンレス鋼被膜と色調の異なる少なくとも 1 つのメッキ被膜が乾式メッキ法により形成されていてもよい。

前記ステンレス鋼被膜と異なるメッキ被膜としては、金、金合金、窒化チタンまたは窒化ジルコニウムからなる少なくとも 1 種類の被膜であることが望ましい。

本発明に係る白色被膜を有する装飾品の第 1 の製造方法は、

金属（合金を含む）の機械加工により装飾品用基材を形成する工程と、

該基材表面を洗浄・脱脂する工程と、

該基材を、スパッタリング装置、アーク装置およびイオンプレー

ティング装置から選ばれる少なくとも1つの乾式メッキ装置内に取り付け、アルゴンガス雰囲気中で該基材表面をボンバードクリーニングする工程と、

該基材表面に白色色調のステンレス鋼被膜を乾式メッキ法により形成する工程と

を含むことを特徴としている。

前記装飾品用基材の形成に用いられる金属は、通常、タングステンカーバイトまたはタンタルカーバイトである。

また、本発明に係る白色被膜を有する装飾品の第2の製造方法は、非鉄金属（合金を含む）の機械加工により装飾品用基材を形成する工程と、

該基材表面を洗浄・脱脂する工程と、

該基材の表面に、湿式メッキ法または乾式メッキ法で下地メッキ被膜を形成する工程と、

該下地メッキ被膜を有する基材を、スパッタリング装置、アーク装置およびイオンプレーティング装置から選ばれる少なくとも1つの乾式メッキ装置内に取り付け、アルゴンガス雰囲気中で該基材表面に形成されている下地メッキ被膜表面をボンバードクリーニングする工程と、

前記下地メッキ被膜表面に白色色調のステンレス鋼被膜を乾式メッキ法により形成する工程と

を含むことを特徴としている。

前記装飾品用基材の形成に用いられる非鉄金属は、通常、銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛、亜鉛合金、マグネ

シウムおよびマグネシウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の非鉄金属である。

本発明に係る白色被膜を有する装飾品の第1および第2の製造方法において、さらに、前記の白色色調のステンレス鋼被膜の形成工程の後に、該ステンレス鋼被膜表面に、厚さ0.04~0.3 μm の白色色調の貴金属被膜を乾式メッキ法により形成する工程を採用することができる。

前記下地メッキ被膜は、前記基材表面に湿式メッキ法により形成された少なくとも1層のメッキ被膜と、該メッキ被膜表面に乾式メッキ法により形成された少なくとも1層のメッキ被膜とからなる多層構造の被膜であってもよい。

前記下地メッキ被膜として、金、銅、ニッケル、クロム、錫、パラジウム、ニッケル-リン合金、ニッケル-リン合金以外のニッケル合金、銅-錫-パラジウム合金、銅-錫-パラジウム合金以外の銅合金、銅-錫-パラジウム合金以外の錫合金、および銅-錫-パラジウム合金以外のパラジウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属からなる被膜を湿式メッキ法により形成することが望ましい。

前記下地メッキ被膜がニッケル-リン合金メッキ被膜である場合には、このニッケル-リン合金メッキ被膜に、200~450℃で20~60分間の時効硬化処理を施し、ニッケル-リン合金メッキ被膜を硬質化させることが好ましい。

また、ニッケルアレルギー防止の面からは、前記下地メッキ被膜として、金、銅、クロム、錫、パラジウム、銅-錫-パラジウム合

金、銅－錫－パラジウム合金以外の銅合金、銅－錫－パラジウム合金以外の錫合金、および銅－錫－パラジウム合金以外のパラジウム合金からなる群から選ばれる少なくとも１種類の、ニッケルを含まない金属からなる被膜を湿式メッキ法により形成することが望ましい。

前記下地メッキ被膜としては、炭化チタン、炭化ジルコニウムまたは炭化タンタルからなる被膜を乾式メッキ法により形成することが好ましい。

前記下地メッキ被膜全体の厚さは、通常、 $0.2 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内にある。

本発明に係る白色被膜を有する装飾品の第１および第２の製造方法では、前記白色色調のステンレス鋼被膜として、オーステナイト系ステンレス鋼、中でも、炭素 $0.01 \sim 0.12$ 容量％、シリコン $0.1 \sim 1.0$ 容量％、マンガン $1.0 \sim 2.5$ 容量％、ニッケル $8 \sim 22$ 容量％、クロム $15 \sim 26$ 容量％の組成を有するオーステナイト系ステンレス鋼からなる被膜を、スパッタリング法、アーク法またはイオンプレーティング法により形成することが好ましい。

また、ニッケルアレルギー防止の面からは、ニッケルレスの白色色調のステンレス鋼被膜が好ましい。このような白色色調のステンレス鋼被膜として、ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼、中でも、炭素 $0.01 \sim 0.12$ 容量％、シリコン $0.1 \sim 1.0$ 容量％、マンガン $1.0 \sim 2.5$ 容量％、クロム $14 \sim 20$ 容量％、モリブデン $0.4 \sim 2.5$ 容量％の組成を有するニッケルを含まないフェライト系ステンレス鋼からなる被膜を、スパッタリング法、

アーク法またはイオンプレーティング法により形成することが望ましい。

本発明に係る白色被膜を有する装飾品の第1もしくは第2の製造方法では、前記基材表面もしくは下地メッキ被膜表面に、白色色調のステンレス鋼被膜を形成した後、該ステンレス鋼被膜表面の一部にマスキング処理を施し、該ステンレス鋼被膜およびマスク表面にステンレス鋼被膜と色調の異なるメッキ被膜を乾式メッキ法で形成し、その後、前記マスクおよびマスクの上のメッキ被膜を除去する工程を少なくとも1回行なうことにより、白色色調のステンレス鋼被膜と、該ステンレス鋼被膜と色調の異なる少なくとも1つのメッキ被膜とを最外層メッキ被膜（仕上げメッキ被膜）として得ることができる。

前記ステンレス鋼被膜と色調の異なるメッキ被膜として、金、金合金、窒化チタン、窒化ハフニウムまたは窒化ジルコニウムから選ばれる金属からなる少なくとも1種類の被膜を、スパッタリング法、アーク法およびイオンプレーティング法から選ばれる少なくとも1つの乾式メッキ法により形成することが望ましい。

図面の簡単な説明

図1は、耐摩耗性試験の方法を説明するための摩耗試験機の模式平面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る白色被膜を有する装飾品およびその製造方法

について具体的に説明する。

本発明に係る第1の白色被膜を有する装飾品は、装飾品用基材と、最外層被膜（仕上げメッキ被膜）として白色色調のステンレス鋼被膜とから構成されている。

また、本発明に係る第2の白色被膜を有する装飾品は、装飾品用基材と、下地メッキ被膜と、最外層被膜（仕上げメッキ被膜）として白色色調のステンレス鋼被膜とから構成されている。

本発明に係る白色被膜を有する装飾品の第1の製造方法は、上記の本発明に係る第1の白色被膜を有する装飾品を製造する方法であり、本発明に係る白色被膜を有する装飾品の第2の製造方法は、上記の本発明に係る第2の白色被膜を有する装飾品を製造する方法である。

本発明においては、最外層被膜の全面がステンレス鋼被膜で形成されている場合と、最外層被膜表面の一部にステンレス鋼被膜、他の部分には、このステンレス鋼被膜と異なる色調のメッキ被膜が1種または2種以上形成されている場合とがある。

装飾品用基材

本発明に係る第1の白色被膜を有する装飾品で用いられる装飾品用基材は、通常、タングステンカーバイドまたはタンタルカーバイドから形成される基材である。

また、本発明に係る第2の白色被膜を有する装飾品で用いられる装飾品用基材は、通常、銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛、亜鉛合金、マグネシウムおよびマグネシウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の非鉄金属から形成される基

材である。

これらの装飾品用基材は、上記の金属あるいは非鉄金属から従来公知の機械加工により調製される。

本発明における装飾品（部品も含む）としては、たとえば腕時計ケース、腕時計バンド、腕時計のリューズ、腕時計の裏蓋、ベルトのバックル、指輪、ネックレス、ブレスレット、イヤリング、ペンダント、ブローチ、カフスボタン、ネクタイ止め、バッジ、メダル、眼鏡などが挙げられる。

本発明に係る第1の白色被膜を有する装飾品では、装飾品用基材表面に、白色色調のステンレス鋼被膜が直接乾式メッキ法により形成されている。また、本発明に係る第2の白色被膜を有する装飾品では、装飾品用基材表面に形成された下地メッキ被膜の表面に、白色色調のステンレス鋼被膜が乾式メッキ法により形成されている。

本発明においては、装飾品用基材の表面にステンレス鋼被膜あるいは下地メッキ被膜を形成する前に、予め装飾品用基材表面を従来公知の有機溶剤等で洗浄・脱脂しておくことが好ましい。

下地メッキ被膜

本発明に係る第2の白色被膜を有する装飾品を構成している下地メッキ被膜は、湿式メッキ法または乾式メッキ法により形成されるメッキ被膜である。また、下地メッキ被膜は、湿式メッキ法により形成された少なくとも1層のメッキ被膜と、乾式メッキ法により形成された少なくとも1層のメッキ被膜とからなる2層以上の多層構造であってもよい。

たとえば、湿式メッキ法により形成した金メッキ被膜（フラッシ

ユメッキ) と、乾式メッキ法により形成したチタンメッキ被膜とからなる2層構造の下地メッキ被膜；

湿式メッキ法により形成した銅メッキ被膜と、湿式メッキ法により形成した銅-錫メッキ被膜と、乾式メッキ法により形成した炭化チタンメッキ被膜とからなる3層構造の下地メッキ被膜；

パラジウムメッキ被膜（フラッシュメッキ）と、乾式メッキ法により形成したチタンメッキ被膜と、乾式メッキ法により形成した炭化チタンメッキ被膜とからなる3層構造の下地メッキ被膜；

湿式メッキ法により形成した銅-錫合金メッキ被膜と、湿式メッキ法により形成した銅-錫-亜鉛合金メッキ被膜と、湿式メッキ法により形成した金ストライクメッキ被膜と、乾式メッキ法により形成したチタンメッキ被膜とからなる4層構造の下地メッキ被膜；

湿式メッキ法により形成した銅-錫合金メッキ被膜と、湿式メッキ法により形成した銅-錫-亜鉛合金メッキ被膜と、湿式メッキ法により形成したパラジウムストライクメッキ被膜と、乾式メッキ法により形成したチタンメッキ被膜と、乾式メッキ法により形成した炭化チタンメッキ被膜とからなる5層構造の下地メッキ被膜などが挙げられる。

また、下地メッキ被膜は、装飾品用基材表面に湿式メッキ法により形成されたメッキ被膜を2層以上有する被膜であってもよい。

たとえば、ニッケルストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）と、ニッケルメッキ被膜とからなる2層構造の下地メッキ被膜；

ニッケルメッキ被膜と、ニッケル-リン合金メッキ被膜とからなる2層構造の下地メッキ被膜；

銅メッキ被膜と、銅－錫－パラジウム合金メッキ被膜とからなる2層構造の下地メッキ被膜；

銅－錫合金メッキ被膜と、銅－錫－パラジウム合金メッキ被膜とからなる2層構造の下地メッキ被膜；

銅－錫合金メッキ被膜と、銅－錫－亜鉛合金メッキ被膜とからなる2層構造の下地メッキ被膜；

銅－錫合金メッキ被膜と、銅－錫－パラジウム合金メッキ被膜と、金メッキ被膜（フラッシュメッキ）とからなる3層構造の下地メッキ被膜；

銅－錫合金メッキ被膜と、銅－錫－亜鉛合金メッキ被膜と、金ストライクメッキ被膜とからなる3層構造の下地メッキ被膜；

銅－錫合金メッキ被膜と、銅－錫－亜鉛合金メッキ被膜と、パラジウムストライクメッキ被膜とからなる3層構造の下地メッキ被膜；

ニッケルメッキ被膜と、ニッケル－リン合金メッキ被膜と、パラジウム－ニッケル合金メッキ被膜とからなる3層構造の下地メッキ被膜；

ニッケルストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）と、ニッケルメッキ被膜と、ニッケル－リン合金メッキ被膜と、パラジウム－ニッケル合金メッキ被膜（フラッシュメッキ）とからなる4層構造の下地メッキ被膜；

ニッケルストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）と、ニッケルメッキ被膜と、ニッケル－リン合金メッキ被膜と、パラジウムストライクメッキ被膜とからなる4層構造の下地メッキ被膜；

銅メッキ被膜と銅-錫合金メッキ被膜と銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜とパラジウムメッキ被膜（フラッシュメッキ）とからなる4層構造の下地メッキ被膜；

銅メッキ被膜と、銅-錫合金メッキ被膜と、銅-錫-亜鉛合金メッキ被膜と、パラジウムストライクメッキ被膜とからなる4層構造の下地メッキ被膜などが挙げられる。

下地メッキ被膜全体の厚さは、通常、 $0.2 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内にある。たとえば銅-錫合金メッキ被膜と、銅-錫-亜鉛合金メッキ被膜とを含む2層以上からなる下地メッキ被膜の場合、銅-錫合金メッキ被膜の膜厚は通常 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、銅-錫-亜鉛合金メッキ被膜の膜厚は通常 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ である。

上記の湿式メッキ法により形成される下地メッキ被膜としては、具体的には、金、銅、ニッケル、クロム、錫、パラジウム、ニッケル-リン合金、ニッケル-リン合金以外のニッケル合金、銅-錫-パラジウム合金、銅-錫-パラジウム合金以外の銅合金、銅-錫-パラジウム合金以外の錫合金、および銅-錫-パラジウム合金以外のパラジウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属からなるメッキ被膜が望ましい。ニッケル-リン合金メッキ被膜は、時効硬化処理が施された硬質被膜であることが好ましい。

また、ニッケルアレルギー防止の面からは、湿式メッキ法により形成されるニッケルレスの下地メッキ被膜が好ましい。具体的には、金、銅、クロム、錫、パラジウム、銅-錫-パラジウム合金、銅-錫-パラジウム合金以外の銅合金、銅-錫-パラジウム合金以外の

錫合金、および銅－錫－パラジウム合金以外のパラジウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の、ニッケルを含まない金属からなるメッキ被膜が望ましい。

ニッケル－リン合金以外のニッケル合金としては、具体的には、ニッケル－コバルト合金、ニッケル－銅合金、ニッケル－鉄合金、ニッケル－パラジウム合金、金－ニッケル合金、錫－ニッケル合金などが挙げられる。

銅－錫－パラジウム合金以外の銅合金としては、具体的には、銅－錫－亜鉛合金、銅－錫合金、銅－金合金、銅－銀合金、銅－金－銀合金などが挙げられる。

銅－錫－パラジウム合金以外の錫合金としては、具体的には、銅－錫－亜鉛合金、銅－錫合金、パラジウム－錫合金、錫－ニッケル合金、錫－金合金などが挙げられる。

銅－錫－パラジウム合金以外のパラジウム合金としては、具体的には、パラジウム－ニッケル合金、パラジウム－コバルト合金、パラジウム－銀合金、パラジウム－錫合金、パラジウム－鉄合金、パラジウム－金合金などが挙げられる。

下地メッキ被膜、たとえばニッケルメッキ被膜は、装飾品用基材表面に湿式メッキ法によって形成されるが、具体的には、ニッケル金属イオンを含むメッキ液を用いて形成することができる。

本発明におけるニッケルメッキ被膜の態様としては、たとえば以下のような態様が挙げられる。

＜第1の態様＞

本発明におけるニッケルメッキ被膜の第1の態様として、上記基

材表面に、硫酸ニッケル ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 150~400 g / l、最も好ましくは250~300 g / l、塩化ニッケル ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 20~60 g / l、最も好ましくは40~50 g / l、ホウ酸 (H_3BO_3) 10~50 g / l、最も好ましくは30~40 g / l、および光沢剤 [たとえばエバラユーザライト社製の光沢剤 # 61 (標準添加量 0.5 ml / l)、# 62 (標準添加量 4 ml / l)、# 63 (標準添加量 10 ml / l) などの市販品] を含有してなる光沢ニッケルメッキ液 (ワット浴) 中で電気メッキして形成された光沢ニッケルメッキ被膜が挙げられる。

このメッキ液は、pHが4.0~4.5、好ましくは4.0~4.3の酸性溶液である。このニッケルメッキ被膜は、上記のようなメッキ液を用い、浴温40~50℃、電流密度 (Dk) 1~3 A / dm²の条件で電気メッキを行なうことにより形成することができる。

<第2の態様>

本発明におけるニッケルメッキ被膜の第2の態様として、上記基材表面に、硫酸ニッケル ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 150~400 g / l、最も好ましくは250~300 g / l、塩化ニッケル ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 20~60 g / l、最も好ましくは40~50 g / l、ホウ酸 (H_3BO_3) 10~50 g / l、最も好ましくは30~40 g / l、および半光沢剤 [たとえば日鉱メタル社製の半光沢剤レベノンA (標準添加量 5 ml / l) などの市販品] を含有してなる半光沢ニッケルメッキ液中で電気メッキして形成された半光沢ニッケルメッキ被膜が挙げられる。

このメッキ液は、pHが4.0~4.5、好ましくは4.0~4.3

3の酸性溶液である。このニッケルメッキ被膜は、上記のようなメッキ液を用い、浴温 $40 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、電流密度(Dk) $1 \sim 3 \text{ A/dm}^2$ の条件で電気メッキを行なうことにより形成することができる。

＜第3の態様＞

本発明におけるニッケルメッキ被膜の第3の態様として、上記基材表面に、塩化ニッケル($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) $150 \sim 300 \text{ g/l}$ 、最も好ましくは $200 \sim 250 \text{ g/l}$ 、および塩酸(HCl) $100 \sim 150 \text{ g/l}$ 、最も好ましくは $125 \pm 10 \text{ g/l}$ を含有してなるニッケルストライクメッキ液中で電気メッキして形成されたニッケルメッキ被膜が挙げられる。

このメッキ液は、pHが1.0未満の酸性溶液である。このニッケルメッキ被膜は、上記のようなメッキ液を用い、浴温 $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、電流密度(Dk) $3 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ の条件で電気メッキを行なうことにより形成することができる。

また、下地メッキ被膜がニッケルーリン合金メッキ被膜である場合、この被膜は装飾品用基材表面に湿式メッキ法によって形成される。この被膜は、形成時にあってはアモルファスのニッケルーリン合金から形成されているが、後述する時効硬化処理を行なうことにより、結晶質化され硬質被膜になる。この時効硬化処理は、最外層メッキ被膜(仕上げメッキ被膜)形成と同時あるいは最外層メッキ被膜形成後に行なってもよいし、ニッケルーリン合金メッキ被膜形成後であってイオンプレーティングもしくはスパッタリングによる最外層メッキ被膜形成前にイオンプレーティングもしくはスパッタリング装置内で行なうこともできる。

ニッケル—リン合金メッキ被膜中のリン含有量は13～15重量%の範囲内にあることが好ましい。

ニッケル—リン合金メッキ被膜としては、たとえば上記装飾品用基材表面に、硫酸ニッケル ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 100～200 g/l、最も好ましくは140～160 g/l、水酸化ニッケル [$\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] 10～40 g/l、最も好ましくは20～30 g/l、次亜リン酸ナトリウム ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 1～10 g/l、最も好ましくは4～6 g/l、リン酸 (H_3PO_4) 50～90 ml/l、最も好ましくは65～75 ml/l、およびクエン酸ナトリウム 50～150 g/l、最も好ましくは90～110 g/l を含有してなるメッキ液中で電気メッキして形成されるニッケル—リン合金メッキ被膜などが挙げられる。

このメッキ液は、pHが2.8～3.2の酸性溶液である。このニッケル—リン合金メッキ被膜は、上記のようなメッキ液を用い、浴温60～80℃、電流密度 (D_k) 1.0～3.0 A/dm²、最も好ましくは2.0±0.2 A/dm²の条件で電気メッキを行なうことにより形成することができる。

本発明においては、メッキ液中の次亜リン酸濃度、メッキ液を構成するクエン酸ナトリウムの濃度、メッキ液のpH、および電流密度等を上記のように選択することにより、リン含有量が13～15重量%であるニッケル—リン合金メッキ被膜を形成することができる。

上記次亜リン酸ナトリウムおよびリン酸は、還元剤として用いられ、ニッケル—リン合金メッキ被膜層を構成するリン供給源である。

上記水酸化ニッケルはpH調整剤として用いられ、クエン酸ナトリウムは錯化剤として用いられる。

上記の乾式メッキ法により形成される下地メッキ被膜としては、具体的には、炭化チタン、炭化ジルコニウムまたは炭化タンタルからなる白色色調のメッキ被膜が好ましい。これらのメッキ被膜を形成する前に、基材または湿式メッキ被膜の表面に、チタンメッキ被膜を乾式メッキ法により形成してもよい。チタンメッキ被膜を形成することにより、このチタンメッキ被膜に隣接する基材と乾式メッキ被膜との密着性、またはこのチタンメッキ被膜に隣接する湿式メッキ被膜と乾式メッキ被膜との密着性が向上する。

乾式メッキ法としては、具体的には、スパッタリング法、アーク法、イオンプレーティング法、イオンビーム等の物理的蒸着法（PVD）、CVDなどが挙げられる。中でも、スパッタリング法、アーク法、イオンプレーティング法が特に好ましく用いられる。

最外層被膜

[ステンレス鋼被膜]

本発明に係る第1および第2の白色被膜を有する装飾品を構成している最外層被膜として、前記装飾品用基材または下地メッキ被膜の表面の少なくとも一部に、白色の色調を有するステンレス鋼被膜が乾式メッキ法により形成されている。

本発明においては、このステンレス鋼被膜を形成する前に、装飾品用基材または下地メッキ被膜を有する装飾品用基材は、スパッタリング装置、アーク装置およびイオンプレーティング装置から選ばれる少なくとも1つの乾式メッキ装置内に取り付けられ、アルゴン

ガス雰囲気中で上記基材または下地メッキ被膜の表面はボンバードクリーニングされていることが好ましい。

白色色調のステンレス鋼被膜は、オーステナイト系ステンレス鋼、中でも、炭素0.01~0.12容量%、シリコン0.1~1.0容量%、マンガン1.0~2.5容量%、ニッケル8~22容量%、クロム15~26容量%の組成を有するオーステナイト系ステンレス鋼（たとえばSUS310S、SUS304（JIS規格））からなるメッキ被膜が好ましい。

また、ニッケルアレルギー防止の面からは、ニッケルレスの白色色調のステンレス鋼被膜が好ましい。このような白色色調のステンレス鋼被膜としては、ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼、中でも、炭素0.01~0.12容量%、シリコン0.1~1.0容量%、マンガン1.0~2.5容量%、クロム14~20容量%、モリブデン0.4~2.5容量%の組成を有するニッケルを含まないフェライト系ステンレス鋼（たとえばSUS444（JIS規格））からなるメッキ被膜が望ましい。

これらのステンレス鋼被膜を形成する前に、基材または下地メッキ被膜の表面に、チタンメッキ被膜を乾式メッキ法により形成してもよい。チタンメッキ被膜を形成することにより、このチタンメッキ被膜に隣接する基材とステンレス鋼被膜との密着性、またはこのチタンメッキ被膜に隣接する下地メッキ被膜とステンレス鋼被膜との密着性が向上する。

ステンレス鋼被膜を形成する際に採用される乾式メッキ法としては、スパッタリング法、アーク法、イオンプレーティング法が好ま

しい。

白色色調のステンレス鋼被膜の厚みは、通常 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.3 \sim 0.7 \mu\text{m}$ である。

[ステンレス鋼被膜と色調の異なるメッキ被膜]

本発明に係る第1もしくは第2の白色被膜を有する装飾品において、装飾品用基材もしくは下地メッキ被膜の表面に、乾式メッキ法により形成された白色色調のステンレス鋼被膜の他に、このステンレス鋼被膜と色調の異なる少なくとも1つのメッキ被膜が乾式メッキ法により形成されていてもよい。

このような白色色調のステンレス鋼被膜と色調の異なるメッキ被膜を最外層被膜として有する装飾品は、たとえば以下のような方法により調製することができる。

まず、装飾品用基材もしくは下地メッキ被膜の表面に、白色色調のステンレス鋼被膜を形成した後、このステンレス鋼被膜表面の一部にマスキング処理を施し、このステンレス鋼被膜およびマスク表面にステンレス鋼被膜と色調の異なるメッキ被膜を乾式メッキ法で形成し、その後、このマスクおよびマスクの上のメッキ被膜を除去する工程を少なくとも1回行なうことにより、白色色調のステンレス鋼被膜と、このステンレス鋼被膜と色調の異なる少なくとも1つのメッキ被膜とからなる、2以上の色調を有する最外層被膜を得ることができる。

上記ステンレス鋼被膜と色調の異なるメッキ被膜として、金、金合金、窒化チタンまたは窒化ジルコニウムから選ばれる金属からな

る少なくとも1種類の被膜を、スパッタリング法、アーク法およびイオンプレーティング法から選ばれる少なくとも1つの乾式メッキ法により形成することが望ましい。

ステンレス鋼被膜と色調の異なるメッキ被膜の厚みは、通常0.1~1.0 μm 、好ましくは0.2~0.5 μm である。

[貴金属被膜]

本発明に係る白色被膜を有する装飾品において、前記ステンレス鋼被膜表面に、厚み0.04~0.3 μm 、好ましくは0.05~0.2 μm の白色色調の貴金属被膜が乾式メッキ法により形成されていてもよい。

この貴金属被膜は、パラジウム、白金、ロジウム、金合金、銀および銀合金からなる群から選ばれる貴金属からなる乾式メッキ被膜である。

金合金としては、具体的には、白色色調を呈する金含有量の少ない組成の、金-コバルト合金、金-パラジウム合金、金-ニッケル合金などが挙げられる。

また、銀合金としては、具体的には、銀-銅合金、銀-錫合金などが挙げられる。

この貴金属被膜は、厚みが非常に薄いので、たとえば高価なパラジウムを用いてもその量が少ないので、装飾品のコストアップには繋がらない。

この貴金属被膜を形成する際に採用される乾式メッキ法としては、スパッタリング法、イオンプレーティング法が好ましい。

時効硬化処理

本発明で下地メッキ被膜として用いられることがあるニッケル—リン合金メッキ被膜の時効硬化処理は、最外層被膜（白色色調のステンレス鋼被膜またはこの被膜と色調の異なるメッキ被膜）形成と同時にあるいはこの最外層被膜形成後に行なってもよいし、また、ニッケル—リン合金メッキ被膜形成後であってイオンプレーティング法、スパッタリング法もしくはアーク法による最外層被膜形成前に、イオンプレーティング、スパッタリングもしくはアーク装置内で行なうこともできる。

これらの時効硬化処理における処理温度は、通常200～450℃、好ましくは250～430℃、さらに好ましくは300～400℃であり、処理時間は、通常20～60分、好ましくは25～55分、さらに好ましくは30～50分である。

イオンプレーティング法、スパッタリング法もしくはアーク法による最外層被膜の形成条件を、上記時効硬化処理の熱処理条件と一致するように選択すれば、最外層被膜の形成と同時にニッケル—リン合金メッキ被膜の時効硬化処理を施すことができる。

また、イオンプレーティング法等の乾式メッキ法による最外層被膜の形成条件として、上記時効硬化処理の熱処理条件の下限値を下回るような条件を選択する場合には、最外層被膜形成後に、時効硬化処理を上記熱処理条件で行なうことになる。

本発明では、最外層被膜の形成と同時にニッケル—リン合金メッキ被膜の時効硬化処理を施すことが生産性の面から好ましい。また、時効硬化処理は、真空状態にして行なうのが好ましい。

アモルファスのニッケル—リン合金メッキ被膜に、上記のような

時効硬化処理を施すと、ニッケル—リン合金メッキ被膜中のアモルファス（非晶質）が結晶質化され、ニッケル—リン合金メッキ被膜は硬質被膜になる。

発明の効果

本発明によれば、最外層被膜として安価で長期耐食性に優れる白色色調のステンレス鋼被膜、さらには、その被膜表面に白色色調を有する貴金属被膜を有する低価格品の装飾品、およびその製造方法を提供することができる。

本発明においては、最外層被膜として、安価なステンレス鋼被膜の他に、ステンレス鋼被膜と色調の異なるメッキ被膜として金などの高価な貴金属からなるメッキ被膜が形成されることがあるが、この貴金属メッキ被膜は装飾品表面の一部分に形成されるため、低価格品の装飾品を得ることができる。

実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

なお、実施例におけるメッキ被膜の耐食性試験は、下記の方法に従って行なった。

<メッキ被膜の耐食性試験>

メッキ被膜の耐食性試験は、J I S H 8 5 0 2（キャス（C A S S）試験）に従って行なった。試験時間は96時間とし、その試験面の耐食性評価は、レイティングナンバ標準図表によってレイテ

ィングナンバが9.8以上のとき、合格とした。

(実施例1)

まず、タングステンカーバイトを機械加工して得られた腕時計ケース用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

次いで、この基材表面に、厚み0.2 μm の白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法（マグネトロンスパッタリング方式）により下記の成膜条件で形成し、腕時計ケースを得た。

また、上記と同様にして、基材表面に、厚み2 μm の白色色調を有するステンレス鋼被膜を形成し、腕時計ケースを得た。

<成膜条件>

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼SUS304

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2～0.9 Pa

ターゲット電力：1.0～2.0 kW

バイアス電圧：Grand～-300 V

得られた腕時計ケースについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

(実施例2)

まず、黄銅を機械加工して得られた腕時計ケース用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下

記のメッキ条件で電気メッキして厚さ0.1~0.2 μm のニッケルストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）を基材表面に形成し、水洗した。

《ニッケルストライクメッキ》

<メッキ液の組成>

塩化ニッケル 180 g / l

塩酸 100 g / l

<メッキ条件>

pH < 1

（具体的には、0.3~1未満）

液温 常温

電流密度 (Dk) 3~5 A / dm^2

時間 30~60 秒

次いで、このニッケルストライクメッキ被膜を有する腕時計ケース用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み2 μm のニッケルメッキ被膜をニッケルストライクメッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《ニッケルメッキ》

<メッキ液の組成>

硫酸ニッケル 250 g / l

塩化ニッケル 75 g / l

ホウ酸 50 g / l

光沢剤（エバラユーザイト社製の光沢剤 # 61）

0.5 ml / l

<メッキ条件>

pH	3.6 ~ 4.0
液温	40 ~ 50℃
電流密度 (Dk)	3 A / dm ²

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

次いで、この基材表面に形成されたニッケルメッキ被膜表面に、厚み 0.5 μ m の白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成し、腕時計ケースを得た。

<成膜条件>

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 304

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2 ~ 0.9 Pa

ターゲット電力：1.0 ~ 2.0 kW

バイアス電圧：Grand ~ -300 V

得られた腕時計ケースについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが 9.8 以上で、合格であった。

(実施例 3)

まず、黄銅を機械加工して得られた腕時計バンド用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ 0.1 ~ 0.2 μ m のニッケルストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）を基材表面に形成し、

水洗した。

《ニッケルストライクメッキ》

＜メッキ液の組成＞

塩化ニッケル 180 g / l

塩酸 100 g / l

＜メッキ条件＞

pH < 1

(具体的には、0.3 ~ 1 未満)

液温 常温

電流密度 (Dk) 3 ~ 5 A / dm²

時間 30 ~ 60 秒

次いで、このニッケルストライクメッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み 2 μm のニッケルメッキ被膜をニッケルストライクメッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《ニッケルメッキ》

＜メッキ液の組成＞

硫酸ニッケル 250 g / l

塩化ニッケル 75 g / l

ホウ酸 50 g / l

光沢剤 (エパラユージライト社製の光沢剤 # 61)

0.5 ml / l

＜メッキ条件＞

pH 3.6 ~ 4.0

液温

40 ~ 50℃

電流密度 (Dk)

3 A / dm²

次いで、このニッケルメッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ 2 μm のニッケル-リン合金メッキ被膜をニッケルメッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《ニッケル-リン合金メッキ》

＜メッキ液の組成＞

硫酸ニッケル

40 ~ 50 g / l

水酸化ニッケル

10 ~ 20 g / l

次亜リン酸ナトリウム

3 ~ 10 g / l

リン酸

10 ~ 20 ml / l

クエン酸ナトリウム

30 ~ 50 g / l

＜メッキ条件＞

pH

2.6 ~ 3.2

液温

55℃

電流密度 (Dk)

2 A / dm²

次いで、このニッケル-リン合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ 0.1 ~ 0.2 μm のパラジウム-ニッケル合金メッキ被膜（フラッシュメッキ）をニッケル-リン合金メッキ被膜表面に形成し、水洗、乾燥した。

《パラジウム-ニッケル合金メッキ》

＜メッキ液の組成＞

パラジウム	7. 5 g / l
ニッケル	1 2. 5 g / l

<メッキ条件>

p H	8
液温	3 2 °C
電流密度 (D k)	1. 0 A / d m ²
比重 (B e)	1 2. 5
成膜速度	4. 2 分 / 1 μ m

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

次いで、この基材表面に形成されたパラジウム-ニッケル合金メッキ被膜表面に、厚み 0. 5 μ m の白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼 S U S 3 0 4

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0. 2 ~ 0. 9 P a

ターゲット電力：1. 0 ~ 2. 0 k W

バイアス電圧：G r a n d ~ - 3 0 0 V

次いで、この装置内で、上記ニッケル-リン合金メッキ被膜に、2 5 0 °C、3 0 分の条件で熱処理（時効硬化処理）を施し、腕時計バンドを得た。

得られた腕時計バンドの表面硬度（H V；ビッカース硬度計、2 5 g、保持時間 1 0 秒）は、6 5 0 であった。

また、上記と同様にして、厚み $2\ \mu\text{m}$ の白色色調を有するステンレス鋼被膜を形成し、さらに、ニッケル-リン合金メッキ被膜に上記と同じ条件で熱処理を施し、腕時計バンドを得た。

得られた腕時計バンドの表面硬度 (HV ; ビッカース硬度計、25 g、保持時間 10 秒) は、650 であった。

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが 9.8 以上で、合格であった。

(実施例 4)

まず、黄銅を機械加工して得られた腕時計バンド用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ $2\ \mu\text{m}$ の銅-錫合金メッキ被膜を基材表面に形成し、水洗した。

《銅-錫合金メッキ》

<メッキ液の組成>

銅	15 g / l
錫	15 g / l
亜鉛	1 g / l
シアン化カリウム (フリー)	$30 \pm 2\ \text{g} / \text{l}$

<メッキ条件>

pH	12.7
液温	50℃
電流密度 (Dk)	$2\ \text{A} / \text{dm}^2$

成膜速度

3分 / 1 μ m

次いで、この銅-錫合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み2 μ mの銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜を銅-錫合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《銅-錫-パラジウム合金メッキ》

<メッキ液の組成>

錫酸ナトリウム三水塩 ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 60 g / l

(Sn換算量 26.7 g / l)

シアン化銅 (Cu) 20 g / l

(Cu換算量 14.2 g / l)

シアン化パラジウムカリウム水和物 ($\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

30 g / l

(Pd換算量 9.3 g / l)

アミドスルホン酸 ($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{H}$) 10 g / l

シアン化カリウム (フリー) 3.0 g / l

水酸化カリウム 60 g / l

<メッキ条件>

pH 12.5 ~ 13

液温 50 ~ 55 $^{\circ}\text{C}$

電流密度 (Dk) 2 A / dm^2

成膜速度 0.33 μ m / 分

次いで、この銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメ

ッキ条件で電気メッキして厚み $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の金ストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）を銅－錫－パラジウム合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《金ストライクメッキ》

<メッキ液の組成>

金	$3 \sim 5 \text{ g/l}$
硫酸	10 g/l

<メッキ条件>

pH	$1 <$ (具体的には、 $0.3 \sim 1$ 未満)
液温	25°C
電流密度 (Dk)	$3 \sim 5 \text{ A/dm}^2$
時間	30 秒

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

次いで、この基材表面に形成された金ストライクメッキ被膜表面に、厚み $0.5 \mu\text{m}$ の白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成し、腕時計バンド得た。

<成膜条件>

ターゲット：ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼 SUS
444

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力： $0.2 \sim 0.9 \text{ Pa}$

ターゲット電力： $1.0 \sim 2.0 \text{ kW}$

バイアス電圧：Grand \sim -300V

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

(実施例5)

まず、亜鉛を機械加工して得られた腕時計バンド用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この時計バンド用基材を、下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み8 μ mの銅メッキ被膜をこの基材表面に形成し、水洗した。

《銅メッキ》

<メッキ液組成>

ピロリン酸銅	100g/l
ピロリン酸カリウム	340g/l
クエン酸アンモニウム	10g/l
アンモニア	3g/l

<メッキ条件>

pH	8.5
浴温	50℃
電流密度(Dk)	3A/dm ²

次いで、この銅メッキ被膜を有する基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ2 μ mの銅-錫合金メッキ被膜を基材表面に形成し、水洗した。

《銅-錫合金メッキ》

<メッキ液の組成>

銅	15 g / l
錫	15 g / l
亜鉛	1 g / l
シアン化カリウム (フリー)	30 ± 2 g / l

<メッキ条件>

pH	12.7
液温	50℃
電流密度 (Dk)	2 A / dm ²
成膜速度	3分 / 1 μm

次いで、この銅－錫合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み2 μmの銅－錫－パラジウム合金メッキ被膜を銅－錫合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《銅－錫－パラジウム合金メッキ》

<メッキ液の組成>

錫酸ナトリウム三水塩 ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	60 g / l
(Sn換算量)	26.7 g / l
シアン化銅 (CuCN)	20 g / l
(Cu換算量)	14.2 g / l
シアン化パラジウムカリウム水和物 ($\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	30 g / l
(Pd換算量)	9.3 g / l
アミドスルホン酸 ($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{H}$)	10 g / l

シアン化カリウム (フリー) 30 g / l

水酸化カリウム 60 g / l

<メッキ条件>

pH 12.5 ~ 13

液温 50 ~ 55 °C

電流密度 (Dk) 2 A / dm²

成膜速度 0.33 μm / 分

次いで、この銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み0.2 μmのパラジウムストライクメッキ被膜 (フラッシュメッキ) を銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《パラジウムストライクメッキ》

<メッキ液の組成>

純パラジウム 1 ~ 3 g / l

<メッキ条件>

pH 8

液温 32 °C

電流密度 (Dk) 3 ~ 5 A / dm²

時間 30 秒

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

次いで、この基材表面に形成されたパラジウムストライクメッキ被膜表面に、厚み1.0 μmの白色色調を有するステンレス鋼被膜

をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成し、腕時計バンドを得た。

<成膜条件>

ターゲット：ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼 S U S

4 4 4

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0. 2 ~ 0. 9 P a

ターゲット電力：1. 0 ~ 2. 0 k W

バイアス電圧：G r a n d ~ - 3 0 0 V

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバーが9. 8以上で、合格であった。

(実施例6)

まず亜鉛合金（組成：A l = 3. 5 ~ 4. 3 %、C u = 0. 7 5 ~ 1. 2 5 %、M g = 0. 0 2 ~ 0. 0 8 %、残部 Z n）を機械加工して得られた腕時計ケース用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この時計ケース用基材を、下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み8 μ mの銅メッキ被膜をこの基材表面に形成し、水洗した。

《銅メッキ》

<メッキ液組成>

ピロリン酸銅 1 0 0 g / l

ピロリン酸カリウム 3 4 0 g / l

クエン酸アンモニウム 1 0 g / l

アンモニア 3 g / l

<メッキ条件>

pH 8.5

浴温 50℃

電流密度 (D.k) 3 A / dm²

次いで、この銅メッキ被膜を有する基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ 2 μm の銅-錫合金メッキ被膜を基材表面に形成し、水洗した。

《銅-錫合金メッキ》

<メッキ液の組成>

銅 15 g / l

錫 15 g / l

亜鉛 1 g / l

シアン化カリウム (フリー) 30 ± 2 g / l

<メッキ条件>

pH 12.7

液温 50℃

電流密度 (D.k) 2 A / dm²

成膜速度 3分 / 1 μm

次いで、この銅-錫合金メッキ被膜を有する腕時計ケース用基材をイオンプレーティング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

次いで、この基材表面に形成された銅-錫合金メッキ被膜表面に、厚み 0.2 μm の白色色調を有する炭化チタンメッキ被膜をイオン

プレーティング法（熱陰極法）により下記の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

蒸発源：チタン

ガス： C_2H_4 と CH_4 と C_6H_6 との混合ガス

成膜圧力：0.15～0.65 Pa

アノード電圧：40～60 V

バイアス電圧：Grand～-200 V

フィラメント電流：50 A

E/B：10 kV、0.25～0.35 mA

次いで、この基材表面に形成された炭化チタンメッキ被膜表面に、厚み0.3 μ mの白色色調を有するステンレス鋼被膜をイオンプレーティング法により下記の成膜条件で形成し、腕時計ケースを得た。

<成膜条件>

蒸発源：ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼 SUS

444

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.15～0.65 Pa

アノード電圧：40～50 V

バイアス電圧：Grand～-200 V

フィラメント電流：50 A

E/B：10 kV、0.2～0.3 mA

得られた腕時計ケースについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

(実施例 7)

まず、マグネシウム合金（組成：Al = 8.3 ~ 11.0 %、Zn = 0.3 ~ 1.0 %、Mn = 0.13 ~ 0.5 %、残部 Mg）を機械加工して得られたイヤリング用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、このイヤリング用基材を、下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み 8 μ m の銅メッキ被膜をこの基材表面に形成し、水洗した。

《銅メッキ》

<メッキ液組成>

ピロリン酸銅	100 g / l
ピロリン酸カリウム	340 g / l
クエン酸アンモニウム	10 g / l
アンモニア	3 g / l

<メッキ条件>

pH	8.5
浴温	50 °C
電流密度 (Dk)	3 A / dm ²

次いで、この銅メッキ被膜を有する基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ 2 μ m の銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜を基材表面に形成し、水洗した。

《銅-錫-パラジウム合金メッキ》

<メッキ液の組成>

錫酸ナトリウム三水塩 ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 60 g / l

(Sn 換算量 26.7 g / l)

シアン化銅 (CuCN) 20 g / l

(Cu 換算量 14.2 g / l)

シアン化パラジウムカリウム水和物 ($\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

30 g / l

(Pd 換算量 9.3 g / l)

アミドスルホン酸 ($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{H}$) 10 g / l

シアン化カリウム (フリー) 30 g / l

水酸化カリウム 60 g / l

<メッキ条件>

pH 12.5 ~ 13

液温 50 ~ 55 °C

電流密度 (Dk) 2 A / dm²

成膜速度 0.33 μm / 分

次いで、この基材をイオンプレーティング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

次いで、この基材表面に形成された銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜表面に、厚み 1.2 μm の白色色調を有するステンレス鋼被膜をイオンプレーティング法により下記の成膜条件で形成し、イヤリングを得た。

<成膜条件>

蒸発源：ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼 SUS

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.15～0.65 Pa

アノード電圧：40～50 V

バイアス電圧：Grand～-200 V

フィラメント電流：50 A

E/B：10 kV、0.2～0.3 mA

得られたイヤリングについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

(実施例8)

まず、黄銅を機械加工して得られたネックレス用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ0.1～0.2 μ mのニッケルストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）を基材表面に形成し、水洗した。

《ニッケルストライクメッキ》

<メッキ液の組成>

塩化ニッケル 180 g/l

塩酸 100 g/l

<メッキ条件>

pH 1<

(具体的には、0.3～1未満)

液温

常温

電流密度 (D k) $3 \sim 5 \text{ A} / \text{dm}^2$

時間 $30 \sim 60 \text{ 秒}$

次いで、このニッケルストライクメッキ被膜を有する腕時計ケース用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み $4 \mu\text{m}$ のニッケルメッキ被膜をニッケルストライクメッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《ニッケルメッキ》

<メッキ液の組成>

硫酸ニッケル	$250 \text{ g} / \text{l}$
塩化ニッケル	$75 \text{ g} / \text{l}$
ホウ酸	$50 \text{ g} / \text{l}$
光沢剤 (エバラユージライト社製の光沢剤 # 61)	$0.5 \text{ ml} / \text{l}$

<メッキ条件>

pH	$3.6 \sim 4.0$
液温	$40 \sim 50^\circ\text{C}$
電流密度 (D k)	$3 \text{ A} / \text{dm}^2$

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

次いで、この基材表面に形成されたニッケルメッキ被膜表面に、厚み $1.0 \mu\text{m}$ の白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 304

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2～0.9 Pa

ターゲット電力：1.0～2.0 kW

バイアス電圧：Grand～-300 V

次に、ネックレス用基材表面に形成されたステンレス鋼被膜表面の所望の部分に、エポキシ系樹脂からなる有機マスク剤を印刷して、マスクング層を形成した。

次いで、マスクング層を形成したネックレス用基材をイソプロピルアルコールで洗浄した後、スパッタリング装置内に配置し、ネックレス用基材表面に形成されたステンレス鋼被膜の表面、およびマスクング層の表面に、厚み0.2 μmの窒化チタン被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

ターゲット：チタン (Ti)

スパッタガス：窒素ガス

成膜圧力：0.2～0.9 Pa

ターゲット電力：1.0～2.0 kW

バイアス電圧：Grand～-300 V

次いで、エチルメチルケトン (EMK) に蟻酸および過酸化水素を添加した剥離溶液に浸漬しすることによりマスクング層を膨潤させ、リフトオフ法により、マスクング層およびその上に形成された窒化チタン被膜を剥離し、白色色調を有するステンレス鋼被膜と金色色調を有する窒化チタン被膜とからなるツートーンの最外層被膜（仕上げメッキ被膜）が形成されたネックレスを得た。

得られたネックレスについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

(実施例9)

まず、黄銅を機械加工して得られた腕時計バンド用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ0.1~0.2 μ mのニッケルストライクメッキ被膜(フラッシュメッキ)を基材表面に形成し、水洗した。

《ニッケルストライクメッキ》

<メッキ液の組成>

塩化ニッケル	180 g / l
塩酸	100 g / l
光沢剤 (エバラユーザイト社製の光沢剤 # 61)	0.5 ml / l

<メッキ条件>

pH	< 1 (具体的には、0.3 ~ 1 未満)
液温	常温
電流密度 (Dk)	3 ~ 5 A / dm ²
時間	30 ~ 60 秒

次いで、このニッケルストライクメッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ

条件で電気メッキして厚み $2\ \mu\text{m}$ のニッケルメッキ被膜をニッケル
ストライクメッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《ニッケルメッキ》

＜メッキ液の組成＞

硫酸ニッケル	250 g / l
塩化ニッケル	75 g / l
ホウ酸	50 g / l
光沢剤（エバラユージライト社製の光沢剤 # 61）	0.5 ml / l

＜メッキ条件＞

pH	3.6 ~ 4.0
液温	40 ~ 50 °C
電流密度（Dk）	3 A / dm ²

次いで、このニッケルメッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を
下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気
メッキして厚さ $2\ \mu\text{m}$ のニッケル-リン合金メッキ被膜をニッケル
メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《ニッケル-リン合金メッキ》

＜メッキ液の組成＞

硫酸ニッケル	40 ~ 50 g / l
水酸化ニッケル	10 ~ 20 g / l
次亜リン酸ナトリウム	3 ~ 10 g / l
リン酸	10 ~ 20 ml / l
クエン酸ナトリウム	30 ~ 50 g / l

<メッキ条件>

pH	2.6 ~ 3.2
液温	55℃
電流密度 (Dk)	2 A / dm ²

次いで、このニッケル-リン合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ0.1 ~ 0.2 μ mのパラジウム-ニッケル合金メッキ被膜（フラッシュメッキ）をニッケル-リン合金メッキ被膜表面に形成し、水洗、乾燥した。

《パラジウム-ニッケル合金メッキ》

<メッキ液の組成>

パラジウム	7.5 g / l
ニッケル	12.5 g / l

<メッキ条件>

pH	8
液温	32℃
電流密度 (Dk)	1.0 A / dm ²
比重 (Be)	12.5
成膜速度	4.2分 / 1 μ m

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

次いで、この基材表面に形成されたパラジウム-ニッケル合金メッキ被膜表面に、厚み0.2 ~ 0.5 μ mのチタンメッキ被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

ターゲット：チタン

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2～0.9 Pa

ターゲット電力：1.0～2.0 kW

バイアス電圧：Grand～-300 V

次いで、この基材表面に形成されたチタンメッキ被膜表面に、厚み0.4 μm の炭化チタンメッキ被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

ターゲット：チタン

スパッタガス： C_2H_4 と CH_4 と C_6H_6 との混合ガス

成膜圧力：0.2～0.9 Pa

ターゲット電力：1.0～2.0 kW

バイアス電圧：Grand～-300 V

次いで、この基材表面に形成された炭化チタンメッキ被膜表面に、厚み0.3 μm の白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成し、腕時計バンドを得た。

<成膜条件>

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼SUS304

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2～0.9 Pa

ターゲット電力：1.0～2.0 kW

バイアス電圧：Grand～-300 V

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

(実施例10)

実施例9において、チタンメッキ被膜、炭化チタンメッキ被膜およびステンレス鋼被膜の形成方法としてスパッタリング法の代わりにアーク法を用いた以外は、実施例9と同様にして、チタンメッキ被膜、炭化チタンメッキ被膜および厚み0.3 μm の白色色調を有するステンレス鋼被膜を形成し、腕時計バンドを得た。これらのアーク法の成膜条件は下記の通りであった。

<チタンメッキ被膜の成膜条件>

ターゲット：チタン

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：1.0 ~ 3.0 Pa

ターゲット電流：80 ~ 100 A

バイアス電圧：-50 ~ -200 V

<炭化チタンメッキ被膜の成膜条件>

ターゲット：チタン

ガス：CH₄とC₂H₄とC₆H₆との混合ガス

成膜圧力：1.0 ~ 3.0 Pa

ターゲット電流：80 ~ 100 A

バイアス電圧：-50 ~ -200 V

<ステンレス鋼被膜の成膜条件>

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 304

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：1.0～3.0 Pa

ターゲット電流：80～100 A

バイアス電圧：-50～-200 V

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

(実施例 11)

実施例 9 において、チタンメッキ被膜、炭化チタンメッキ被膜およびステンレス鋼被膜の形成方法としてスパッタリング法の代わりにイオンプレーティング法を用いた以外は、実施例 9 と同様にして、チタンメッキ被膜、炭化チタンメッキ被膜および厚み 0.3 μ m の白色色調を有するステンレス鋼被膜を形成し、腕時計バンドを得た。これらのイオンプレーティング法の成膜条件は下記の通りであった。

<チタンメッキ被膜の成膜条件>

蒸発源：チタン

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.15～0.65 Pa

アノード電圧：40～50 V

バイアス電圧：Grand～-200 V

フィラメント電流：50 A

E/B：10 kV、0.25～0.35 mA

<炭化チタンメッキ被膜の成膜条件>

蒸発源：チタン

ガス：CH₄ と C₂H₄ と C₆H₆ との混合ガス

成膜圧力：0.15～0.65 Pa

アノード電圧：40～50 V

バイアス電圧：Grand～-200 V

フィラメント電流：50 A

E/B：10 kV、0.25～0.35 mA

<ステンレス鋼被膜の成膜条件>

蒸発源：オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 304

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.15～0.65 Pa

アノード電圧：40～50 V

バイアス電圧：Grand～-200 V

フィラメント電流：50 A

E/B：10 kV、0.2～0.3 mA

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

(実施例 12)

まず、黄銅を機械加工して得られた腕時計ケース用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ0.1～0.2 μmのニッケルストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）を基材表面に形成し、水洗した。

《ニッケルストライクメッキ》

<メッキ液の組成>

塩化ニッケル 180 g / l

塩酸 100 g / l

<メッキ条件>

pH < 1

(具体的には、0.3 ~ 1 未満)

液温 常温

電流密度 (Dk) 3 ~ 5 A / dm²

時間 30 ~ 60 秒

次いで、このニッケルストライクメッキ被膜を有する腕時計ケース用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み 2 μ m のニッケルメッキ被膜をニッケルストライクメッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《ニッケルメッキ》

<メッキ液の組成>

硫酸ニッケル 250 g / l

塩化ニッケル 75 g / l

ホウ酸 50 g / l

光沢剤 (エバラユージライト社製の光沢剤 # 61)

0.5 ml / l

<メッキ条件>

pH 3.6 ~ 4.0

液温 40 ~ 50 °C

電流密度 (Dk)

3 A / dm²

次いで、このニッケルメッキ被膜を有する腕時計ケース用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ 2 μm のニッケル-リン合金メッキ被膜をニッケルメッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《ニッケル-リン合金メッキ》

＜メッキ液の組成＞

硫酸ニッケル	40 ~ 50 g / l
水酸化ニッケル	10 ~ 20 g / l
次亜リン酸ナトリウム	3 ~ 10 g / l
リン酸	10 ~ 40 ml / l
クエン酸ナトリウム	30 ~ 50 g / l

＜メッキ条件＞

pH	2.6 ~ 3.2
液温	55℃
電流密度 (Dk)	2 A / dm ²

次いで、このニッケル-リン合金メッキ被膜を有する腕時計ケース用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ 0.1 ~ 0.2 μm のパラジウム-ニッケル合金メッキ被膜（フラッシュメッキ）をニッケル-リン合金メッキ被膜表面に形成し、水洗、乾燥した。

《パラジウム-ニッケル合金メッキ》

＜メッキ液の組成＞

パラジウム	7.5 g / l
-------	-----------

ニッケル	12.5 g / l
<メッキ条件>	
pH	8
液温	32℃
電流密度 (Dk)	1.0 A / dm ²
比重 (Be)	12.5
成膜速度	4.2分 / 1 μm

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

次いで、この基材表面に形成されたパラジウム-ニッケル合金メッキ被膜表面に、厚み0.2~0.5 μmのチタンメッキ被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

ターゲット：チタン

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2~0.9 Pa

ターゲット電力：1.0~2.0 kW

バイアス電圧：Grand~-300 V

次いで、この基材表面に形成されたチタンメッキ被膜表面に、厚み0.3 μmの白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成し、腕時計ケースを得た。

<成膜条件>

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 304

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2～0.9 Pa

ターゲット電力：1.0～2.0 kW

バイアス電圧：Grand～-300 V

得られた腕時計ケースについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

(実施例13)

実施例12において、チタンメッキ被膜およびステンレス鋼被膜の形成方法としてスパッタリング法の代わりにアーク法を用いた以外は、実施例12と同様にして、チタンメッキ被膜および厚み0.3 μmの白色色調を有するステンレス鋼被膜を形成し、腕時計ケースを得た。これらのアーク法の成膜条件は下記の通りであった。

<チタンメッキ被膜の成膜条件>

ターゲット：チタン

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：1.0～3.0 Pa

ターゲット電流：80～100 A

バイアス電圧：-50～-200 V

<ステンレス鋼被膜の成膜条件>

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 304

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：1.0～3.0 Pa

ターゲット電流：80～100 A

バイアス電圧：-50～-200 V

得られた腕時計ケースについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

(実施例14)

実施例12において、チタンメッキ被膜およびステンレス鋼被膜の形成方法としてスパッタリング法の代わりにイオンプレーティング法を用いた以外は、実施例12と同様にして、チタンメッキ被膜および厚み0.3 μ mの白色色調を有するステンレス鋼被膜を形成し、腕時計ケースを得た。これらのイオンプレーティング法の成膜条件は下記の通りであった。

<チタンメッキ被膜の成膜条件>

蒸発源：チタン

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.15～0.65 Pa

アノード電圧：40～60 V

バイアス電圧：Grand～-200 V

フィラメント電流：50 A

E/B：10 kV、0.25～0.35 mA

<ステンレス鋼被膜の成膜条件>

蒸発源：オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 304

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.15～0.65 Pa

アノード電圧：40～50 V

バイアス電圧：Grand～-200 V

フィラメント電流：5.0 A

E/B：10 kV、0.2～0.3 mA

得られた腕時計ケースについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

(実施例15)

まず、亜鉛を機械加工して得られた腕時計バンド用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この時計バンド用基材を、下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み2 μ mの銅-錫合金メッキ被膜をこの基材表面に形成し、水洗した。

《銅-錫合金メッキ》

＜メッキ液の組成＞

銅	15 g / l
錫	15 g / l
亜鉛	1 g / l
シアン化カリウム（フリー）	30 \pm 2 g / l

＜メッキ条件＞

pH	12.7
液温	50 $^{\circ}$ C
電流密度（Dk）	2 A / dm ²
成膜速度	3分 / 1 μ m

次いで、この銅-錫合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電

気メッキして厚み $2\ \mu\text{m}$ の銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜を銅-錫合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《銅-錫-パラジウム合金メッキ》

＜メッキ液の組成＞

錫酸ナトリウム三水塩 ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) $60\ \text{g/l}$

(Sn 換算量 $26.7\ \text{g/l}$)

シアン化銅 $20\ \text{g/l}$

(Cu 換算量 $14.2\ \text{g/l}$)

シアン化パラジウムカリウム水和物 ($\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

$30\ \text{g/l}$

(Pd 換算量 $9.3\ \text{g/l}$)

アミドスルホン酸 ($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{H}$) $10\ \text{g/l}$

シアン化カリウム (フリー) $30\ \text{g/l}$

水酸化カリウム $60\ \text{g/l}$

＜メッキ条件＞

pH $12.5 \sim 13$

液温 $50 \sim 55^\circ\text{C}$

電流密度 (Dk) $2\ \text{A/dm}^2$

成膜速度 $0.33\ \mu\text{m/分}$

次いで、この銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み $0.2\ \mu\text{m}$ のパラジウムストライクメッキ被膜 (フラッシュメッキ) を銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《パラジウムストライクメッキ》

＜メッキ液の組成＞

純パラジウム	1 ~ 3 g / l
--------	-------------

＜メッキ条件＞

pH	8
----	---

液温	3.2℃
----	------

電流密度 (Dk)	3 ~ 5 A / dm ²
-----------	---------------------------

時間	30秒
----	-----

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

次いで、この基材表面に形成されたパラジウムストライクメッキ被膜表面に、厚み 0.2 ~ 0.5 μm のチタンメッキ被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成した。

＜成膜条件＞

ターゲット：チタン

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2 ~ 0.9 Pa

ターゲット電力：1.0 ~ 2.0 kW

バイアス電圧：Grand ~ -300 V

次いで、この基材表面に形成されたチタンメッキ被膜表面に、厚み 0.4 μm の炭化チタンメッキ被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成した。

＜成膜条件＞

ターゲット：チタン

スパッタガス： C_2H_4 と CH_4 と C_6H_6 との混合ガス

成膜圧力：0.2～0.9 Pa

ターゲット電力：1.0～2.0 kW

バイアス電圧：Grand～-300 V

次いで、この基材表面に形成された炭化チタンメッキ被膜表面に、厚み0.5 μm の白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成し、腕時計バンドを得た。

<成膜条件>

ターゲット：ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼 SUS
444

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2～0.9 Pa

ターゲット電力：1.0～2.0 kW

バイアス電圧：Grand～-300 V

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

(実施例16)

実施例15において、チタンメッキ被膜、炭化チタンメッキ被膜および白色色調を有するステンレス鋼被膜の形成方法としてスパッタリング法の代わりにアーク法を用いた以外は、実施例15と同様にして、チタンメッキ被膜、炭化チタンメッキ被膜および厚み0.5 μm の白色色調を有するステンレス鋼被膜を形成し、腕時計バンドを得た。これらのアーク法の成膜条件は下記の通りであった。

<チタンメッキ被膜の成膜条件>

ターゲット：チタン

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：1.0～3.0 Pa

ターゲット電流：80～100 A

バイアス電圧：-50～-200 V

<炭化チタンメッキ被膜の成膜条件>

ターゲット：チタン

ガス： C_2H_4 と CH_4 と C_6H_6 との混合ガス

成膜圧力：1.0～3.0 Pa

ターゲット電流：80～100 A

バイアス電圧：-50～-200 V

<ステンレス鋼被膜の成膜条件>

ターゲット：ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼 SUS
444

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：1.0～3.0 Pa

ターゲット電流：80～100 A

バイアス電圧：-50～-200 V

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

(実施例17)

実施例15において、チタンメッキ被膜、炭化チタンメッキ被膜

およびステンレス鋼被膜の形成方法としてスパッタリング法の代わりにイオンプレーティング法を用いた以外は、実施例15と同様に、チタンメッキ被膜、炭化チタンメッキ被膜および厚み0.5 μm の白色色調を有するステンレス鋼被膜を形成し、腕時計バンドを得た。これらのイオンプレーティング法の成膜条件は下記の通りであった。

<チタンメッキ被膜の成膜条件>

蒸発源：チタン

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.15～0.65 Pa

アノード電圧：40～60 V

バイアス電圧：Grand～-200 V

フィラメント電流：50 A

E/B：10 kV、0.25～0.35 mA

<炭化チタンメッキ被膜の成膜条件>

蒸発源：チタン

ガス： C_2H_4 と CH_4 と C_6H_6 との混合ガス

成膜圧力：0.15～0.65 Pa

アノード電圧：40～60 V

バイアス電圧：Grand～-200 V

フィラメント電流：50 A

E/B：10 kV、0.25～0.35 mA

<ステンレス鋼被膜の成膜条件>

蒸発源：ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼 SUS

4 4 4

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.15～0.65 Pa

アノード電圧：40～50 V

バイアス電圧：Grand～-200 V

フィラメント電流：50 A

E/B：10 kV、0.2～0.3 mA

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

(実施例18)

まず、亜鉛を機械加工して得られた腕時計ケース用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この時計ケース用基材を、下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み2 μ mの銅-錫合金メッキ被膜をこの基材表面に形成し、水洗した。

《銅-錫合金メッキ》

<メッキ液の組成>

銅	15 g / l
錫	15 g / l
亜鉛	1 g / l
シアン化カリウム (フリー)	30 ± 2 g / l

<メッキ条件>

pH 12.7

液温	50℃
電流密度 (Dk)	2 A / dm ²
成膜速度	3 分 / 1 μm

次いで、この銅－錫合金メッキ被膜を有する腕時計ケース用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み 2 μm の銅－錫－パラジウム合金メッキ被膜を銅－錫合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《銅－錫－パラジウム合金メッキ》

＜メッキ液の組成＞

錫酸ナトリウム三水塩 ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 60 g / l

(Sn 換算量 26.7 g / l)

シアン化銅 20 g / l

(Cu 換算量 14.2 g / l)

シアン化パラジウムカリウム水和物 ($\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

30 g / l

(Pd 換算量 9.3 g / l)

アミドスルホン酸 ($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{H}$) 10 g / l

シアン化カリウム (フリー) 30 g / l

水酸化カリウム 60 g / l

＜メッキ条件＞

pH 12.5 ~ 13

液温 50 ~ 55℃

電流密度 (Dk) 2 A / dm²

成膜速度 0.33 μm / 分

次いで、この銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜を有する腕時計ケース用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の金ストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）を銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《金ストライクメッキ》

＜メッキ液の組成＞

金 $3 \sim 5 \text{ g/l}$

硫酸 10 g/l

＜メッキ条件＞

pH $1 <$

（具体的には、 $0.3 \sim 1$ 未満）

液温 $20 \sim 35^\circ\text{C}$

電流密度（Dk） $3 \sim 5 \text{ A/dm}^2$

時間 30 秒

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

次いで、この基材表面に形成された金ストライクメッキ被膜表面に、厚み $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ のチタンメッキ被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成した。

＜成膜条件＞

ターゲット：チタン

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力： $0.2 \sim 0.9 \text{ Pa}$

ターゲット電力：1.0～2.0 kW

バイアス電圧：Grand～-300 V

次いで、この基材表面に形成されたチタンメッキ被膜表面に、厚み0.3 μ mの白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成し、腕時計ケースを得た。

<成膜条件>

ターゲット：ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼 SUS
444

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2～0.9 Pa

ターゲット電力：1.0～2.0 kW

バイアス電圧：Grand～-300 V

得られた腕時計ケースについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

(実施例 19)

実施例 18において、チタンメッキ被膜およびステンレス鋼被膜の形成方法としてスパッタリング法の代わりにアーク法を用いた以外は、実施例 18と同様にして、チタンメッキ被膜および厚み0.3 μ mの白色色調を有するステンレス鋼被膜を形成し、腕時計ケースを得た。これらのアーク法の成膜条件は下記の通りであった。

<チタン被膜の成膜条件>

ターゲット：チタン

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：1.0～3.0 Pa

ターゲット電流：80～100 A

バイアス電圧：-50～-200 V

＜ステンレス鋼被膜の成膜条件＞

ターゲット：ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼 SUS

444

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：1.0～3.0 Pa

ターゲット電流：80～100 A

バイアス電圧：-50～-200 V

得られた腕時計ケースについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

（実施例20）

実施例18において、チタンメッキ被膜およびステンレス鋼被膜の形成方法としてスパッタリング法の代わりにイオンプレーティング法を用いた以外は、実施例12と同様にして、チタンメッキ被膜および厚み0.3 μmの白色色調を有するステンレス鋼被膜を形成し、腕時計ケースを得た。これらのイオンプレーティング法の成膜条件は下記の通りであった。

＜チタンメッキ被膜の成膜条件＞

蒸発源：チタン

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.15～0.65 Pa

アノード電圧：40～60V

バイアス電圧：Grand～-200V

フィラメント電流：50A

E/B：10kV、0.25～0.35mA

<ステンレス鋼被膜の成膜条件>

蒸発源：ニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼SUS

444

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.15～0.65Pa

アノード電圧：40～50V

バイアス電圧：Grand～-200V

フィラメント電流：50A

E/B：10kV、0.2～0.3mA

得られた腕時計ケースについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

(実施例21)

まず、黄銅を機械加工して得られた腕時計バンド用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み3 μ mの銅-錫合金メッキ被膜（合金比：Cu75重量%、Sn20重量%、Zn5重量%）を基材表面に形成し、水洗した。なお、銅-錫合金メッキ被膜には、通常、少量の亜鉛を含むものも含まれる。

《銅－錫合金メッキ》

＜メッキ液の組成＞

シアン化銅	15 g / l (Cu 換算)
錫酸ナトリウム	15 g / l (Sn 換算)
シアン化亜鉛	1 g / l (Zn 換算)
KOH	20 g / l
KCN (フリー)	30 g / l
光沢剤 B (商品名)	10 ml / l
(日本新金属社製)	

＜メッキ条件＞

pH	12.5 (at 50℃)
液温	50℃
電流密度 (Dk)	2.0 A / dm ²
電解時間	12分

メッキ液の攪拌 カソードロッカー方式によるラックの回転

次いで、この銅－錫合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み 2.5 μm の銅－錫－亜鉛合金メッキ被膜（合金比：Cu 50 重量%、Sn 35 重量%、Zn 15 重量%）を銅－錫合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《銅－錫－亜鉛合金メッキ》

＜メッキ液の組成＞

シアン化銅	8.5 g / l (Cu 換算)
錫酸ナトリウム	34.0 g / l (Sn 換算)

シアン化亜鉛	1. 0 g / l (Zn 換算)
KOH	20 g / l
KCN (フリー)	50 g / l
光沢剤 1 - 1 (商品名)	0. 5 ml / l
(Degussa Japan.Co.Ltd 社製)	
光沢剤 2 (商品名)	0. 5 ml / l
(Degussa Japan.Co.Ltd 社製)	

<メッキ条件>

pH	13. 0 (at 60℃)
液温	60. 0℃
電流密度 (Dk)	2. 0 A / dm ²
電解時間	15分

次いで、この銅-錫-亜鉛合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み0. 1~0. 2 μ mの金ストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）を銅-錫-亜鉛合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《金ストライクメッキ》

<メッキ液の組成>

シアン化第2金カリウム (KAu(CN) ₄)	2. 0 g / l
(Au 換算)	
硫酸 (10%水溶液)	10 g / l

<メッキ条件>

pH	0. 3 ~ 1
----	----------

液温

室温

電流密度 (D k)

 $3 \text{ A} / \text{dm}^2$

電解時間

15 秒

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

次いで、この基材表面に形成された金ストライクメッキ被膜表面に、厚み $0.5 \mu\text{m}$ の白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成し、腕時計バンド得た。

<成膜条件>

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 310 S

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力： $0.2 \sim 0.9 \text{ Pa}$

ターゲット電力： $1.0 \sim 2.0 \text{ kW}$

バイアス電圧：Grand $\sim -300 \text{ V}$

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが 9.8 以上で、合格であった。

(実施例 22)

まず、亜鉛を機械加工して得られた腕時計バンド用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この時計バンド用基材を、下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み $8 \mu\text{m}$ の銅メッキ被膜をこの基材表面に形成し、水洗した。

《銅メッキ》

<メッキ液組成>

ピロリン酸銅	100 g / l
ピロリン酸カリウム	340 g / l
クエン酸アンモニウム	10 g / l
アンモニア	3 g / l

<メッキ条件>

pH	8.5
浴温	50℃
電流密度 (Dk)	3 A / dm ²

次いで、この銅メッキ被膜を有する基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み 3 μ m の銅-錫合金メッキ被膜（合金比：Cu 75 重量%、Sn 20 重量%、Zn 5 重量%）を基材表面に形成し、水洗した。

《銅-錫合金メッキ》

<メッキ液の組成>

シアン化銅	15 g / l (Cu 換算)
錫酸ナトリウム	15 g / l (Sn 換算)
シアン化亜鉛	1 g / l (Zn 換算)
KOH	20 g / l
KCN (フリー)	30 g / l
光沢剤 B (商品名)	10 ml / l

(日本新金属社製)

<メッキ条件>

pH	12.5 (at 50℃)
----	---------------

液温	50℃
電流密度 (Dk)	2.0 A/dm ²
電解時間	12分

メッキ液の攪拌 カソードロッカー方式によるラックの回転

次いで、この銅-錫合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み2.5μmの銅-錫-亜鉛合金メッキ被膜（合金比：Cu50重量%、Sn35重量%、Zn15重量%）を銅-錫合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《銅-錫-亜鉛合金メッキ》

<メッキ液の組成>

シアン化銅	8.5 g/l (Cu換算)
錫酸ナトリウム	34.0 g/l (Sn換算)
シアン化亜鉛	1.0 g/l (Zn換算)
KOH	20 g/l
KCN (フリー)	50 g/l
光沢剤 1-1 (商品名)	0.5 ml/l
(Degussa Japan.Co.Ltd 社製)	
光沢剤 2 (商品名)	0.5 ml/l
(Degussa Japan.Co.Ltd 社製)	

<メッキ条件>

pH	13.0 (at 60℃)
液温	60.0℃
電流密度 (Dk)	2.0 A/dm ²

電解時間

15分

次いで、この銅-錫-亜鉛合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み $0.2\mu\text{m}$ のパラジウムストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）を銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《パラジウムストライクメッキ》

＜メッキ液の組成＞

純パラジウム

 $1\sim 3\text{ g/l}$

＜メッキ条件＞

pH

8

液温

 32°C

電流密度 (Dk)

 $3\sim 5\text{ A/dm}^2$

時間

30秒

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

次いで、この基材表面に形成されたパラジウムストライクメッキ被膜表面に、厚み $1.0\mu\text{m}$ の白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成し、腕時計バンドを得た。

＜成膜条件＞

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 310 S

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力： $0.2\sim 0.9\text{ Pa}$

ターゲット電力：1.0～2.0 kW

バイアス電圧：Grand～-300 V

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

(実施例23)

まず、マグネシウム合金（組成：Al=8.3～11.0%、Zn=0.3～1.0%、Mn=0.13～0.5%、残部Mg）を機械加工して得られたイヤリング用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、このイヤリング用基材を、下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み8 μmの銅メッキ被膜をこの基材表面に形成し、水洗した。

《銅メッキ》

<メッキ液組成>

ピロリン酸銅	100 g/l
ピロリン酸カリウム	340 g/l
クエン酸アンモニウム	10 g/l
アンモニア	3 g/l

<メッキ条件>

pH	8.5
浴温	50℃
電流密度 (Dk)	3 A/dm ²

次いで、この銅メッキ被膜を有する基材を下記の組成を有するメ

ッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み $2.5\mu\text{m}$ の銅-錫-亜鉛合金メッキ被膜（合金比：Cu 50重量%、Sn 35重量%、Zn 15重量%）を基材表面に形成し、水洗した。

《銅-錫-亜鉛合金メッキ》

＜メッキ液の組成＞

シアン化銅	8.5 g / l (Cu 換算)
錫酸ナトリウム	34.0 g / l (Sn 換算)
シアン化亜鉛	1.0 g / l (Zn 換算)
KOH	20 g / l
KCN (フリー)	50 g / l
光沢剤 1-1 (商品名)	0.5 ml / l
(Degussa Japan Co. Ltd 社製)	
光沢剤 2 (商品名)	0.5 ml / l
(Degussa Japan Co. Ltd 社製)	

＜メッキ条件＞

pH	13.0 (at 60℃)
液温	60.0℃
電流密度 (Dk)	2.0 A / dm ²
電解時間	1.5 分

次いで、この基材をイオンプレーティング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

次いで、この基材表面に形成された銅-錫-亜鉛合金メッキ被膜表面に、厚み $1.2\mu\text{m}$ の白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成し、イヤリングを得た。

<成膜条件>

蒸発源：オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 310S

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2～0.9 Pa

ターゲット電力：1.0～2.0 kW

バイアス電圧：Grand～-300 V

得られたイヤリングについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

(実施例 24)

まず、黄銅を機械加工して得られた腕時計バンド用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この時計バンド用基材を、下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み3 μ mの銅-錫合金メッキ被膜（合金比：Cu 75重量%、Sn 20重量%、Zn 5重量%）をこの基材表面に形成し、水洗した。

《銅-錫合金メッキ》

<メッキ液の組成>

シアン化銅	15 g / l (Cu換算)
錫酸ナトリウム	15 g / l (Sn換算)
シアン化亜鉛	1 g / l (Zn換算)
KOH	20 g / l
KCN (フリー)	30 g / l
光沢剤 B (商品名)	10 ml / l

(日本新金属社製)

<メッキ条件>

pH 12.5 (at 50℃)

液温 50℃

電流密度 (Dk) 2.0 A/dm²

電解時間 12分

メッキ液の攪拌 カソードロッカー方式によるラックの回転

次いで、この銅-錫合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み2.5 μmの銅-錫-亜鉛合金メッキ被膜(合金比: Cu 50重量%、Sn 35重量%、Zn 15重量%)を銅-錫合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《銅-錫-亜鉛合金メッキ》

<メッキ液の組成>

シアン化銅 8.5 g/l (Cu換算)

錫酸ナトリウム 34.0 g/l (Sn換算)

シアン化亜鉛 1.0 g/l (Zn換算)

KOH 20 g/l

KCN (フリー) 50 g/l

光沢剤 1-1 (商品名) 0.5 ml/l

(Degussa Japan.Co.Ltd 社製)

光沢剤 2 (商品名) 0.5 ml/l

(Degussa Japan.Co.Ltd 社製)

<メッキ条件>

pH	13.0 (at 60℃)
液温	60.0℃
電流密度 (Dk)	2.0 A/dm ²
電解時間	15分

次いで、この銅-錫-亜鉛合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み0.2 μ mのパラジウムストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）を銅-錫-亜鉛合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《パラジウムストライクメッキ》

＜メッキ液の組成＞

純パラジウム	1～3 g/l
--------	---------

＜メッキ条件＞

pH	8
液温	32℃
電流密度 (Dk)	3～5 A/dm ²
時間	30秒

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

次いで、この基材表面に形成されたパラジウムストライクメッキ被膜表面に、厚み0.2～0.5 μ mのチタンメッキ被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成した。

＜成膜条件＞

ターゲット：チタン

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2～0.9 Pa

ターゲット電力：1.0～2.0 kW

バイアス電圧：Grand～-300 V

次いで、この基材表面に形成されたチタンメッキ被膜表面に、厚み0.4 μ mの炭化チタンメッキ被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

ターゲット：チタン

スパッタガス：アルゴンとC₂H₄との混合ガス

成膜圧力：0.2～0.9 Pa

ターゲット電力：1.0～2.0 kW

バイアス電圧：Grand～-300 V

次いで、この基材表面に形成された炭化チタンメッキ被膜表面に、厚み0.5 μ mの白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成し、腕時計バンドを得た。

<成膜条件>

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼SUS310S

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2～0.9 Pa

ターゲット電力：1.0～2.0 kW

バイアス電圧：Grand～-300 V

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以

上で、合格であった。

(実施例 2 5)

実施例 2 4 において、炭化チタンメッキ被膜をスパッタリング法により形成する際に、スパッタガスとしてアルゴンと CH_4 との混合ガスを用いた以外は、実施例 2 4 と同様にして、腕時計バンドを得た。

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが 9.8 以上で、合格であった。

(実施例 2 6)

実施例 2 4 において、炭化チタンメッキ被膜をスパッタリング法により形成する際に、スパッタガスとしてアルゴンと C_2H_2 との混合ガスを用いた以外は、実施例 2 4 と同様にして、腕時計バンドを得た。

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが 9.8 以上で、合格であった。

(実施例 2 7)

まず、亜鉛を機械加工して得られた腕時計ケース用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この時計ケース用基材を、下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み $3\ \mu\text{m}$ の銅-錫合金メッキ被膜（合金比：Cu 75 重量%、Sn 20 重量%、Zn 5 重量%）をこの基材表面に形成し、水洗した。

《銅－錫合金メッキ》

＜メッキ液の組成＞

シアン化銅	15 g / l (Cu 換算)
錫酸ナトリウム	15 g / l (Sn 換算)
シアン化亜鉛	1 g / l (Zn 換算)
KOH	20 g / l
KCN (フリー)	30 g / l
光沢剤 B (商品名)	10 ml / l

(日本新金属社製)

＜メッキ条件＞

pH	12.5 (at 50℃)
液温	50℃
電流密度 (Dk)	2.0 A / dm ²
電解時間	12分

メッキ液の攪拌 カソードロッカー方式によるラックの回転
次いで、この銅－錫合金メッキ被膜を有する腕時計ケース用基材
を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電
気メッキして厚み 2.5 μ m の銅－錫－亜鉛合金メッキ被膜（合金
比：Cu 50 重量%、Sn 35 重量%、Zn 15 重量%）を銅－錫
合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《銅－錫－亜鉛合金メッキ》

＜メッキ液の組成＞

シアン化銅	8.5 g / l (Cu 換算)
錫酸ナトリウム	34.0 g / l (Sn 換算)

シアン化亜鉛 1.0 g / l (Zn 換算)

KOH 20 g / l

KCN (フリー) 50 g / l

光沢剤 1-1 (商品名) 0.5 ml / l

(Degussa Japan Co. Ltd 社製)

光沢剤 2 (商品名) 0.5 ml / l

(Degussa Japan Co. Ltd 社製)

<メッキ条件>

pH 13.0 (at 60℃)

液温 60.0℃

電流密度 (Dk) 2.0 A / dm²

電解時間 15分

次いで、この銅-錫-亜鉛合金メッキ被膜を有する腕時計ケース用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み0.1~0.2 μmの金ストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）を銅-錫-亜鉛合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《金ストライクメッキ》

<メッキ液の組成>

シアン化第2金カリウム (KAu(CN)₄) 2.0 g / l

(Au 換算)

硫酸 (10%水溶液) 10 g / l

<メッキ条件>

pH 0.3~1

液温

室温

電流密度 (Dk)

 $3 \text{ A} / \text{dm}^2$

電解時間

15 秒

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

次いで、この基材表面に形成された金ストライクメッキ被膜表面に、厚み $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ のチタンメッキ被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

ターゲット：チタン

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力： $0.2 \sim 0.9 \text{ Pa}$ ターゲット電力： $1.0 \sim 2.0 \text{ kW}$ バイアス電圧：Grand $\sim -300 \text{ V}$

次いで、この基材表面に形成されたチタンメッキ被膜表面に、厚み $0.3 \mu\text{m}$ の白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成し、腕時計ケースを得た。

<成膜条件>

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼 SUS310S

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力： $0.2 \sim 0.9 \text{ Pa}$ ターゲット電力： $1.0 \sim 2.0 \text{ kW}$ バイアス電圧：Grand $\sim -300 \text{ V}$

得られた腕時計ケースについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記

方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

(実施例28)

まず、黄銅を機械加工して得られた腕時計バンド用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ0.1~0.2 μm のニッケルストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）を基材表面に形成し、水洗した。

《ニッケルストライクメッキ》

<メッキ液の組成>

塩化ニッケル 180 g / l

塩酸 100 g / l

<メッキ条件>

pH 0.3~1

液温 常温

電流密度 (Dk) 3~5 A / dm^2

時間 30~60 秒

次いで、このニッケルストライクメッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み2 μm のニッケルメッキ被膜をニッケルストライクメッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《ニッケルメッキ》

<メッキ液の組成>

硫酸ニッケル	250 g / l
塩化ニッケル	75 g / l
ホウ酸	50 g / l
光沢剤 (エバラユージライト社製の光沢剤 # 61)	0.5 ml / l

<メッキ条件>

pH	3.6 ~ 4.0
液温	40 ~ 50 °C
電流密度 (Dk)	3 A / dm ²

次いで、このニッケルメッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ 2 μ m のニッケル-リン合金メッキ被膜をニッケルメッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《ニッケル-リン合金メッキ》

<メッキ液の組成>

硫酸ニッケル	40 ~ 50 g / l
水酸化ニッケル	10 ~ 20 g / l
次亜リン酸ナトリウム	3 ~ 10 g / l
リン酸	10 ~ 20 ml / l
クエン酸ナトリウム	30 ~ 50 g / l

<メッキ条件>

pH	2.6 ~ 3.2
液温	55 °C
電流密度 (Dk)	2 A / dm ²

次いで、このニッケル-リン合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ $0.2 \mu\text{m}$ のパラジウムストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）をニッケル-リン合金メッキ被膜表面に形成し、水洗、乾燥した。

《パラジウムストライクメッキ》

＜メッキ液の組成＞

純パラジウム $1 \sim 3 \text{ g/l}$

＜メッキ条件＞

pH 8

液温 32°C

電流密度 (Dk) $3 \sim 5 \text{ A/dm}^2$

時間 30 秒

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

次いで、この基材表面に形成されたパラジウムストライクメッキ被膜表面に、厚み $0.5 \mu\text{m}$ の白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成した。

＜成膜条件＞

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 310 S

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力： $0.2 \sim 0.9 \text{ Pa}$

ターゲット電力： $1.0 \sim 2.0 \text{ kW}$

バイアス電圧：Grand $\sim -300 \text{ V}$

次いで、この装置内で、上記ニッケル-リン合金メッキ被膜に、 250°C 、30分の条件で熱処理（時効硬化処理）を施し、腕時計バンドを得た。

得られた腕時計バンドの表面硬度（HV；ビッカース硬度計、25 g、保持時間10秒）は、650であった。

また、上記と同様にして、厚み $2\mu\text{m}$ の白色色調を有するステンレス鋼被膜を形成し、さらに、ニッケル-リン合金メッキ被膜に上記と同じ条件で熱処理を施し、腕時計バンドを得た。

得られた腕時計バンドの表面硬度（HV；ビッカース硬度計、25 g、保持時間10秒）は、650であった。

これらの腕時計バンドを、下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ $0.2\mu\text{m}$ のパラジウムフラッシュメッキ被膜をステンレス鋼被膜表面に形成し、水洗、乾燥した。

《パラジウムフラッシュメッキ》

<メッキ液の組成>

純パラジウム	1 ~ 3 g / l
--------	-------------

<メッキ条件>

pH	8
----	---

液温	32°C
----	----------------------

電流密度 (Dk)	3 ~ 5 A / dm^2
-----------	-------------------------

時間	30 秒
----	------

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバーが9.8以

上で、合格であった。

(実施例 29)

まず、黄銅を機械加工して得られた腕時計バンド用基材を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

次いで、この時計バンド用基材を、下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み $3\mu\text{m}$ の銅-錫合金メッキ被膜 (合金比: Cu 75 重量%、Sn 20 重量%、Zn 5 重量%) を基材表面に形成し、水洗した。

《銅-錫合金メッキ》

＜メッキ液の組成＞

シアン化銅	15 g / l (Cu 換算)
錫酸ナトリウム	15 g / l (Sn 換算)
シアン化亜鉛	1 g / l (Zn 換算)
KOH	20 g / l
KCN (フリー)	30 g / l
光沢剤 B (商品名)	10 ml / l

(日本新金属社製)

＜メッキ条件＞

pH	12.5 (at 50℃)
液温	50℃
電流密度 (Dk)	2.0 A / dm ²
電解時間	12分

メッキ液の攪拌 カソードロッカー方式によるラックの回転

次いで、この銅-錫合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材

を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み $2.5\mu\text{m}$ の銅-錫-亜鉛合金メッキ被膜（合金比：Cu 50重量%、Sn 35重量%、Zn 15重量%）を銅-錫合金メッキ被膜表面に形成し、水洗した。

《銅-錫-亜鉛合金メッキ》

＜メッキ液の組成＞

シアン化銅	8.5 g / l (Cu 換算)
錫酸ナトリウム	34.0 g / l (Sn 換算)
シアン化亜鉛	1.0 g / l (Zn 換算)
KOH	20 g / l
KCN (フリー)	5.0 g / l
光沢剤 1-1 (商品名)	0.5 ml / l
(Degussa Japan.Co.Ltd 社製)	
光沢剤 2 (商品名)	0.5 ml / l
(Degussa Japan.Co.Ltd 社製)	

＜メッキ条件＞

pH	13.0 (at 60℃)
液温	60.0℃
電流密度 (Dk)	2.0 A / dm ²
電解時間	15分

次いで、この銅-錫-亜鉛合金メッキ被膜を有する腕時計バンド用基材を下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚み $0.2\mu\text{m}$ のパラジウムストライクメッキ被膜（フラッシュメッキ）を銅-錫-パラジウム合金メッキ被膜表

面に形成し、水洗した。

《パラジウムストライクメッキ》

＜メッキ液の組成＞

純パラジウム 1 ~ 3 g / l

＜メッキ条件＞

pH 8

液温 32℃

電流密度 (Dk) 3 ~ 5 A / dm²

時間 30秒

次いで、この基材をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材表面をボンバードクリーニングした。

次いで、この基材表面に形成されたパラジウムストライクメッキ被膜表面に、厚み 1.0 μm の白色色調を有するステンレス鋼被膜をスパッタリング法により下記の成膜条件で形成し、腕時計バンドを得た。

＜成膜条件＞

ターゲット：オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 310 S

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2 ~ 0.9 Pa

ターゲット電力：1.0 ~ 2.0 kW

バイアス電圧：Grand ~ -300 V

得られた腕時計バンドを、下記の組成を有するメッキ液中に浸漬し、下記のメッキ条件で電気メッキして厚さ 0.2 μm のパラジウムフラッシュメッキ被膜をステンレス鋼被膜表面に形成し、水洗、

乾燥した。

《パラジウムフラッシュメッキ》

＜メッキ液の組成＞

純パラジウム $1 \sim 3 \text{ g/l}$

＜メッキ条件＞

pH 8

液温 32°C

電流密度 (Dk) $3 \sim 5 \text{ A/dm}^2$

時間 30 秒

得られた腕時計バンドについて、メッキ被膜の耐食性試験を上記方法に従って行なった。その結果、レイティングナンバが9.8以上で、合格であった。

なお、上記実施例1～29で得られた装飾品（本発明品）について、スガ試験機（株）製の摩耗試験機〔商品名 NUS-ISO-2〕を用い、下記の方法に従って耐摩耗試験を行ない、耐摩耗性を評価した。

また、実施例1～29で得られた装飾品の耐摩耗性の評価を判定するために、従来品で市場でクレームの発生していない装飾品として、研磨仕上げして得られた表面粗さ (Ra) が $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、かつ、厚みが 1 mm である黄銅基材上に、下地メッキ被膜として厚み $3 \mu\text{m}$ のニッケルメッキ被膜と厚み $1 \mu\text{m}$ のパラジウム-ニッケル合金メッキ被膜をこの順に形成し、仕上げメッキ被膜として厚み $0.8 \mu\text{m}$ の金-ニッケル合金メッキ被膜と厚み $0.2 \mu\text{m}$ の金-鉄合金メッキ被膜をこの順に形成したもの（以下、H

GPと略す)を用いた。

その結果を第1表に示す。この摩耗試験の結果、実施例1～29で得られた装飾品は、いずれも摩耗回数200回でも下地メッキが露出しなかった。

＜耐摩耗試験＞

図1に示すように、被膜形成した試験片1をその被膜形成面側を下向きにして、試験片押さえ板2と試験片押さえネジ3とによって、試験片取付台4の開口部に固定する。そして、摩耗輪5に研磨紙(図示せず)を貼り付ける。この摩耗輪5に、図示しない天秤機構によって研磨紙を試験片1に押しつけるような上向きの荷重を加える。

そして、試験片取付台4を、図示しないモータの回転運動を往復運動に変換する機構によって往復運動させ、さらに摩耗輪5を試験片取付台4の1往復ごとに角度 0.9° ずつ矢印方向に回転させる。その回転によって、試験片1を摩耗輪5に貼り付けられた研磨紙の摩耗していない新しい領域に常に接触することになる。試験片取付台4の往復回数は自動設定することができ、設定した回数で摩耗試験機は自動停止する。

さらに、摩耗輪5に貼り付ける研磨紙としては、ラッピングフィルム(フィルム表面に粒子径 $0.5\mu\text{m}$ の Cr_2O_3 粒子があるもの)を用い、この研磨紙と試験片1との接触荷重は500gとし、試験片取付台4の往復運動回数は200回を条件として、摩耗試験を行った。摩耗試験において試験片1の下地メッキが露出した時点を終点とする。

本発明における耐摩耗性の合否の判定基準は、従来品で市場でク

レームの発生していないHGPの耐摩耗性レベルと比較して、本発明品が同等か、あるいはそれ以上の耐摩耗性であるかで合格、不合格を判定することとした。

第1表

	下地メッキ被膜が露出した試験片の数		耐摩耗性の可否
	摩 耗 回 数		
	200～250回	251～300回	
実施例1	1	4	合 格
実施例2	0	5	合 格
実施例3	0	5	合 格
実施例4	0	5	合 格
実施例5	0	5	合 格
実施例6	1	4	合 格
実施例7	0	5	合 格
実施例8	0	5	合 格
実施例9	0	5	合 格
実施例10	0	5	合 格
実施例11	0	5	合 格
実施例12	0	5	合 格
実施例13	0	5	合 格
実施例14	0	5	合 格
実施例15	0	5	合 格
実施例16	0	5	合 格
実施例17	0	5	合 格
実施例18	1	4	合 格
実施例19	0	5	合 格
実施例20	1	4	合 格
実施例21	0	5	合 格
実施例22	0	5	合 格
実施例23	1	4	合 格
実施例24	0	5	合 格
実施例25	0	5	合 格
実施例26	0	5	合 格
実施例27	0	5	合 格
実施例28	0	5	合 格
実施例29	0	5	合 格
参照品 (HGP)	2	3	—

(註) サンプルング数=5

請求の範囲

1. 金属からなる装飾品用基材と、

該基材表面の少なくとも一部に乾式メッキ法により形成された白色色調のステンレス鋼被膜とから構成されてなることを特徴とする白色被膜を有する装飾品。

2. 非鉄金属からなる装飾品用基材と、

該基材の表面に形成された下地メッキ被膜と、

該下地メッキ被膜表面の少なくとも一部に乾式メッキ法により形成された白色色調のステンレス鋼被膜とから構成されてなることを特徴とする白色被膜を有する装飾品。

3. 前記ステンレス鋼被膜表面に、厚さ $0.04 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の白色色調の貴金属被膜が乾式メッキ法により形成されていることを特徴とする請求項1または2に記載の白色被膜を有する装飾品。

4. 前記装飾品用基材が、タングステンカーバイトまたはタンタルカーバイトからなることを特徴とする請求項1に記載の白色被膜を有する装飾品。

5. 前記装飾品用基材が、銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛、亜鉛合金、マグネシウムおよびマグネシウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の非鉄金属からなることを特徴とする請求項2に記載の白色被膜を有する装飾品。

6. 前記下地メッキ被膜が、湿式メッキ法により形成された少なくとも1層のメッキ被膜と、乾式メッキ法により形成された少なくとも1層のメッキ被膜との多層構造であることを特徴とする請求項2

に記載の白色被膜を有する装飾品。

7. 前記下地メッキ被膜が、湿式メッキ法により形成された、金、銅、ニッケル、クロム、錫、パラジウム、ニッケル-リン合金、ニッケル-リン合金以外のニッケル合金、銅-錫-パラジウム合金、銅-錫-パラジウム合金以外の銅合金、銅-錫-パラジウム合金以外の錫合金、および銅-錫-パラジウム合金以外のパラジウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属からなる被膜であることを特徴とする請求項2または6に記載の白色被膜を有する装飾品。

8. 前記下地メッキ被膜であるニッケル-リン合金メッキ被膜が、時効硬化処理が施された硬質被膜であることを特徴とする請求項7に記載の白色被膜を有する装飾品。

9. 前記下地メッキ被膜が、湿式メッキ法により形成された、金、銅、クロム、錫、パラジウム、銅-錫-パラジウム合金、銅-錫-パラジウム合金以外の銅合金、銅-錫-パラジウム合金以外の錫合金、および銅-錫-パラジウム合金以外のパラジウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の、ニッケルを含まない金属からなる被膜であることを特徴とする請求項2または6に記載の白色被膜を有する装飾品。

10. 前記下地メッキ被膜が、乾式メッキ法により形成された、炭化チタン、炭化ジルコニウムまたは炭化タンタルからなる被膜であることを特徴とする請求項2または6に記載の白色被膜を有する装飾品。

11. 前記下地メッキ被膜全体の厚さが0.2~30 μ mの範囲内

にあることを特徴とする請求項 2、6～10 のいずれかに記載の白色被膜を有する装飾品。

12. 前記白色色調のステンレス鋼被膜が、炭素 0.01～0.12 容量%、シリコン 0.1～1.0 容量%、マンガン 1.0～2.5 容量%、ニッケル 8～22 容量%、クロム 15～26 容量%の組成を有するオーステナイト系ステンレス鋼からなることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の白色被膜を有する装飾品。

13. 前記白色色調のステンレス鋼被膜が、炭素 0.01～0.12 容量%、シリコン 0.1～1.0 容量%、マンガン 1.0～2.5 容量%、クロム 14～20 容量%、モリブデン 0.4～2.5 容量%の組成を有するニッケルを含まないフェライト系ステンレス鋼からなることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の白色被膜を有する装飾品。

14. 前記白色色調のステンレス鋼被膜が、乾式メッキ法であるスパッタリング法、アーク法またはイオンプレーティング法により形成されていることを特徴とする請求項 1～3、12 および 13 のいずれかに記載の白色被膜を有する装飾品。

15. 前記ステンレス鋼被膜の厚みが 0.1～2.0 μm であることを特徴とする請求項 1～14 のいずれかに記載の白色被膜を有する装飾品。

16. 前記基材表面もしくは下地メッキ被膜表面に、乾式メッキ法により形成された白色色調のステンレス鋼被膜の他に、該ステンレス被膜と色調の異なる少なくとも 1 つのメッキ被膜が乾式メッキ法により形成されていることを特徴とする請求項 1～15 のいずれか

に記載の白色被膜を有する装飾品。

17. 前記ステンレス鋼被膜と異なるメッキ被膜が、金、金合金、窒化チタンまたは窒化ジルコニウムからなる少なくとも1種類の被膜であることを特徴とする請求項16に記載の白色被膜を有する装飾品。

18. 前記白色色調の貴金属被膜が、乾式メッキ法により形成された、パラジウム、白金、ロジウム、金合金、銀および銀合金からなる群から選ばれる貴金属からなる被膜であることを特徴とする請求項3に記載の白色被膜を有する装飾品。

19. 金属の機械加工により装飾品用基材を形成する工程と、

該基材表面を洗浄・脱脂する工程と、

該基材を、スパッタリング装置、アーク装置およびイオンプレーティング装置から選ばれる少なくとも1つの乾式メッキ装置内に取り付け、アルゴンガス雰囲気中で該基材表面をボンバードクリーニングする工程と、

該基材表面に白色色調のステンレス鋼被膜を乾式メッキ法により形成する工程と

を含むことを特徴とする白色被膜を有する装飾品の製造方法。

20. 非鉄金属の機械加工により装飾品用基材を形成する工程と、

該基材表面を洗浄・脱脂する工程と、

該基材の表面に、湿式メッキ法または乾式メッキ法で下地メッキ被膜を形成する工程と、

該下地メッキ被膜を有する基材を、スパッタリング装置、アーク装置およびイオンプレーティング装置から選ばれる少なくとも1つ

の乾式メッキ装置内に取り付け、アルゴンガス雰囲気中で該基材表面に形成されている下地メッキ被膜表面をボンバードクリーニングする工程と、

前記下地メッキ被膜表面に白色色調のステンレス鋼被膜を乾式メッキ法により形成する工程と

を含むことを特徴とする白色被膜を有する装飾品の製造方法。

21. さらに、前記の白色色調のステンレス鋼被膜の形成工程の後に、該ステンレス鋼被膜表面に、厚さ0.04~0.3 μ mの白色色調の貴金属被膜を乾式メッキ法により形成する工程を含むことを特徴とする請求項19または20に記載の白色被膜を有する装飾品の製造方法。

22. 前記装飾品用基材の形成に用いられる金属が、タングステンカーバイトまたはタンタルカーバイトであることを特徴とする請求項19に記載の白色被膜を有する装飾品の製造方法。

23. 前記装飾品用基材の形成に用いられる非鉄金属が、銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛、亜鉛合金、マグネシウムおよびマグネシウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の非鉄金属であることを特徴とする請求項20に記載の白色被膜を有する装飾品の製造方法。

24. 前記下地メッキ被膜が、前記基材表面に湿式メッキ法により形成された少なくとも1層のメッキ被膜と、該メッキ被膜表面に乾式メッキ法により形成された少なくとも1層のメッキ被膜とからなる多層構造の被膜であることを特徴とする請求項20に記載の白色被膜を有する装飾品の製造方法。

25. 前記下地メッキ被膜として、金、銅、ニッケル、クロム、錫、パラジウム、ニッケル－リン合金、ニッケル－リン合金以外のニッケル合金、銅－錫－パラジウム合金、銅－錫－パラジウム合金以外の銅合金、銅－錫－パラジウム合金以外の錫合金、および銅－錫－パラジウム合金以外のパラジウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属からなる被膜を湿式メッキ法により形成することを特徴とする請求項20または24に記載の白色被膜を有する装飾品の製造方法。

26. 前記下地メッキ被膜であるニッケル－リン合金メッキ被膜に、200～450℃で20～60分間の時効硬化処理を施し、ニッケル－リン合金メッキ被膜を硬質化させることを特徴とする請求項25に記載の白色被膜を有する装飾品の製造方法。

27. 前記下地メッキ被膜として、金、銅、クロム、錫、パラジウム、銅－錫－パラジウム合金、銅－錫－パラジウム合金以外の銅合金、銅－錫－パラジウム合金以外の錫合金、および銅－錫－パラジウム合金以外のパラジウム合金からなる群から選ばれる少なくとも1種類の、ニッケルを含まない金属からなる被膜を湿式メッキ法により形成することを特徴とする請求項20または24に記載の白色被膜を有する装飾品の製造方法。

28. 前記下地メッキ被膜として、炭化チタン、炭化ジルコニウムまたは炭化タンタルからなる被膜を乾式メッキ法により形成することを特徴とする請求項20または24に記載の装飾品の製造方法。

29. 前記下地メッキ被膜全体の厚さが0.2～30μmの範囲内にあることを特徴とする請求項20、24～28のいずれかに記載

の白色被膜を有する装飾品。

30. 前記白色色調のステンレス鋼被膜として、炭素0.01~0.12容量%、シリコン0.1~1.0容量%、マンガン1.0~2.5容量%、ニッケル8~22容量%、クロム15~26容量%の組成を有するオーステナイト系ステンレス鋼からなる被膜を、スパッタリング法、アーク法またはイオンプレーティング法により形成することを特徴とする請求項19~21のいずれかに記載の白色被膜を有する装飾品の製造方法。

31. 前記白色色調のステンレス鋼被膜として、炭素0.01~0.12容量%、シリコン0.1~1.0容量%、マンガン1.0~2.5容量%、クロム14~20容量%、モリブデン0.4~2.5容量%の組成を有するニッケルを含まないフェライト系ステンレス鋼からなる被膜を、スパッタリング法、アーク法またはイオンプレーティング法により形成することを特徴とする請求項19~21のいずれかに記載の白色被膜を有する装飾品の製造方法。

32. 前記基材表面もしくは下地メッキ被膜表面に、白色色調のステンレス鋼被膜を形成した後、該ステンレス鋼被膜表面の一部にマスキング処理を施し、該ステンレス鋼被膜およびマスク表面にステンレス鋼被膜と色調の異なるメッキ被膜を乾式メッキ法で形成し、その後、前記マスクおよびマスクの上のメッキ被膜を除去する工程を少なくとも1回行なうことにより、白色色調のステンレス鋼被膜と、該ステンレス鋼被膜と色調の異なる少なくとも1つのメッキ被膜とを最外層メッキ被膜として得ることを特徴とする請求項19、20、22~31のいずれかに記載の白色被膜を有する装飾品の製

造方法。

33. 前記ステンレス鋼被膜と色調の異なるメッキ被膜として、金、金合金、窒化チタン、窒化ハフニウムまたは窒化ジルコニウムから選ばれる金属からなる少なくとも1種類の被膜を、スパッタリング法、アーク法およびイオンプレーティング法から選ばれる少なくとも1つの乾式メッキ法により形成することを特徴とする請求項32に記載の白色被膜を有する装飾品の製造方法。

34. 前記白色色調の貴金属被膜が、乾式メッキ法により形成された、パラジウム、白金、ロジウム、金合金、銀および銀合金からなる群から選ばれる貴金属からなる被膜であることを特徴とする請求項21に記載の白色被膜を有する装飾品の製造方法。

要 約 書

本発明に係る白色被膜を有する装飾品は、金属基材と、該基材表面の少なくとも一部に乾式メッキ法により形成された白色色調のステンレス鋼被膜とからなる。また他の装飾品は、非鉄金属基材と、該基材表面に形成された下地メッキ被膜と、該被膜表面の少なくとも一部に乾式メッキ法により形成された白色色調のステンレス鋼被膜とからなる。

本発明に係る白色被膜を有する装飾品の製造方法は、金属の機械加工による基材形成工程と、該基材表面の洗浄・脱脂工程と、該基材の乾式メッキ装置内でのボンバードクリーニング工程と、該基材表面への乾式メッキ方法による白色色調のステンレス鋼被膜形成工程とを含むことを特徴とする。また他の製造方法は、非鉄金属の機械加工による基材形成工程と、該基材表面の洗浄・脱脂工程と、該基材表面への湿式または乾式メッキ法による下地メッキ被膜形成工程と、該被膜の乾式メッキ装置内でのボンバードクリーニング工程と、該被膜表面への乾式メッキ法による白色色調のステンレス鋼被膜形成工程とを含むことを特徴とする。

本発明によれば、最外層被膜として安価で長期耐食性に優れる白色色調のステンレス鋼被膜を有する低価格品の装飾品、およびその製造方法を提供することができる。

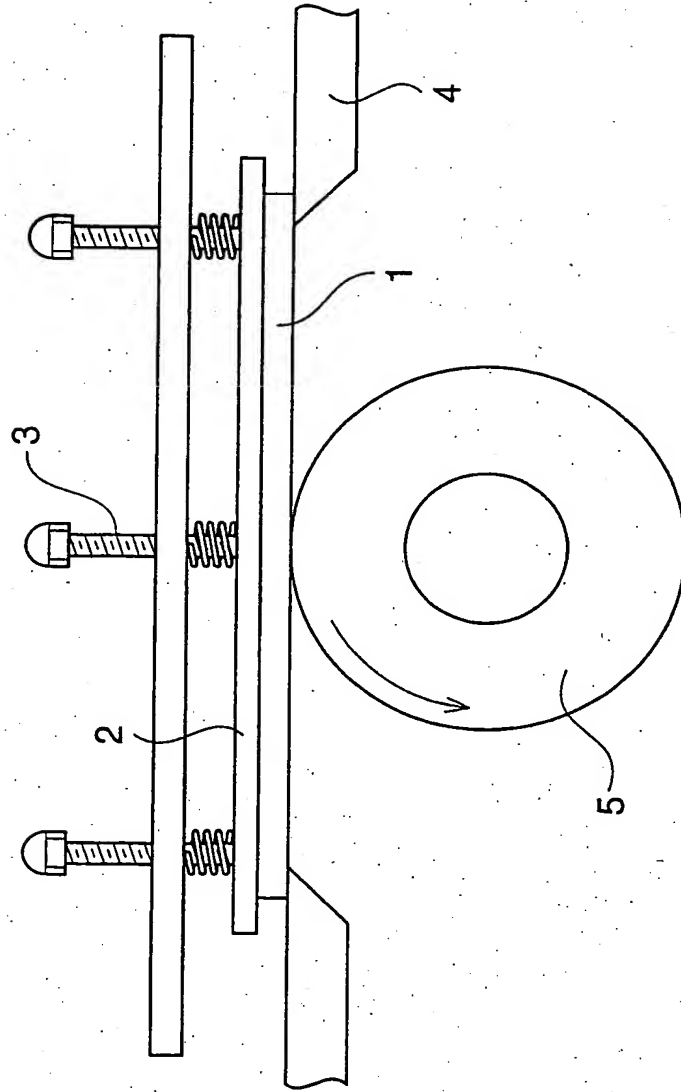


图 1